



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di laurea magistrale

in

Chimica e tecnologie sostenibili

D.M. 270/2004

Tesi di laurea

**SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI NUOVI
COMPLESSI INDENILICI DI Pd(II) RECANTI
LEGANTI DI SUPPORTO FOSFINICI**

Relatore

Ch. Prof. Fabiano Visentin

Correlatori

Dott. ssa Enrica Bortolamiol

Dott. Thomas Scattolin

Laureando

Francesco Fama

Matricola: 877784

Anno accademico

2020/2021

“Sarebbe tutto più semplice se non ti avessero inculcato questa storia del finire da qualche parte, se solo ti avessero insegnato, piuttosto, a essere felice rimanendo immobile. Tutte quelle storie sulla tua strada. Trovare la tua strada. Andare per la tua strada. Magari invece siamo fatti per vivere in una piazza, o in un giardino pubblico, fermi lì, a far passare la vita, magari siamo un crocicchio, il mondo ha bisogno che stiamo fermi, sarebbe un disastro se solo ce ne andassimo, a un certo punto, per la nostra strada, quale strada?, sono gli altri le strade, io sono una piazza, non porto in nessun posto, io sono un posto”

INDICE

INDICE	1
1. INTRODUZIONE E SCOPO.....	3
1.1 Il Palladio.....	3
1.2 Fosfine come leganti spettatori.....	4
1.3 INDENE.....	8
1.4 COMPLESSI INDENILICI DEL GRUPPO 10.....	12
2 RISULTATI E DISCUSSIONE	21
2.1 Sintesi di complessi indenilici neutri del tipo [(Ind)Pd(PR ₃)Cl].....	21
2.2 Sintesi di complessi indenilici cationici di Pd(II) coordinanti fosfine monodentate.....	29
2.3 Sintesi di complessi indenilici cationici di Pd(II) coordinanti fosfine bidentate	38
2.4 Studi cinetici	46
CONCLUSIONI	60
3 PARTE SPERIMENTALE.....	62
3.1 Solventi.....	62
3.2 Strumentazione	62
3.3 Sintesi precursore [Pd(μ-Cl)(Indenile)] ₂ (1)	62
3.4 Sintesi dei complessi di palladio indenile neutri con leganti fosfinici.....	63
3.5 Sintesi dei complessi di palladio indenile cationici coordinanti leganti fosfinici monodentati	79
3.6 Sintesi dei complessi di palladio indenile cationici coordinanti leganti fosfinici bidentati chelanti	93
3.7 Studio cinetico	103
BIBLIOGRAFIA	105

1. INTRODUZIONE E SCOPO

INTRODUZIONE

1.1 Il Palladio

Il palladio (Pd) è un metallo nobile della seconda serie di transizione appartenente al decimo gruppo della tavola periodica unitamente a nichel e platino. Nonostante la sua scoperta risalga al lontano 1802, ad opera di William Hyde Wollaston, è solo nel 1960 che la sua chimica comincia a ricoprire un ruolo centrale nell'ambito della catalisi con la scoperta del processo Wacker per la produzione di acetaldeide a partire da etilene, tramite ossidazione mediata da PdCl₂ e CuCl₂.^{[1][2]}

Ad oggi il palladio presenta numerose applicazioni ed è riconosciuto come uno dei metalli più versatili nel campo della catalisi, sia omogenea che eterogenea. In particolare, i suoi complessi trovano impiego in numerosi processi di *cross-coupling*, tra i quali si ricordano le reazioni di Stille, Heck, Buchwald-Harwig e Tsuji-Trost, che consentono la formazione di nuovi legami carbonio-carbonio o carbonio-eteroatomo.

La collocazione del palladio all'interno della tavola periodica gli conferisce caratteristiche e comportamenti intermedi tra nickel e platino che si sono rivelate cruciali per le sue applicazioni. Si può infatti affermare che alcune proprietà dei suoi composti siano dovute alle sue dimensioni atomiche, intermedie rispetto agli altri due elementi del gruppo 10.

Gli stati di ossidazione più frequenti sono 0 (d¹⁰) e +2 (d⁸). Tali stati di ossidazione hanno energie simili, e presentano orbitali molecolari di frontiera (HOMO e LUMO) ad energie comparabili e facilmente accessibili che permettono interazioni con substrati sia elettrofilici che nucleofilici. Anche gli stati di ossidazione meno comuni, +1, +3, +4, hanno iniziato recentemente ad attirare l'attenzione per via di alcune interessanti applicazioni nel campo della catalisi.^{[3][4]}

I complessi di palladio subiscono facilmente reazioni di addizione ossidativa/eliminazione riduttiva tra gli stati ossidazione 0 e +2, che sono alla base di molti dei processi catalitici in cui viene impiegato. Inoltre, la scarsa predisposizione agli stati di ossidazione +1 e +3 sfavorisce l'instaurarsi di processi radicalici, a cui vanno invece più facilmente incontro i derivati di nickel, in genere per questo motivo più reattivi;

d'altro canto, la scarsa tendenza ad assumere lo stato di ossidazione +4 fa sì che siano noti pochi complessi d^6 ottaedrici di Palladio, rispetto agli analoghi di Platino, più diffusi. Le caratteristiche sopracitate rendono il palladio particolarmente adatto alla coordinazione di specie organiche insature, come alcheni, alchini, areni. In conseguenza del carattere soft del metallo, questo presenta inoltre una discreta affinità con leganti σ -donatori contenenti atomi donatori di N, P, S e O.

Data la reattività e versatilità del palladio diventa di fondamentale importanza approfondire sempre meglio la chimica dei suoi complessi organometallici. La comprensione del ruolo esercitato dai suoi derivati in svariati processi di catalisi omogenea finalizzati alla sintesi di substrati organici ha contribuito ad aumentare l'interesse nei confronti di tale elemento.

Generalmente tali processi sono caratterizzati proprio dalla formazione di specie intermedie a base di palladio che ricoprono un ruolo chiave nel processo catalitico. Una migliore valutazione della loro stabilità e reattività è la chiave per migliorare e ottimizzare tali processi.

1.2 Fosfine come leganti spettatori

Le fosfine PR_3 sono annoverate come una classe di leganti neutri a due elettroni (L), note in particolare per la possibilità di variare in maniera controllabile le proprietà steriche ed elettroniche semplicemente cambiando la natura dei sostituenti R.

Le fosfine possono donare il doppietto solitario dell'atomo di fosforo e comportarsi come donatori σ , ma possono anche fungere da π -accettori impiegando l'orbitale ad opportuna simmetria σ^* P-R, che si abbassa in energia e si espande in direzione di P all'aumentare del carattere elettrone-attrattore del gruppo R.

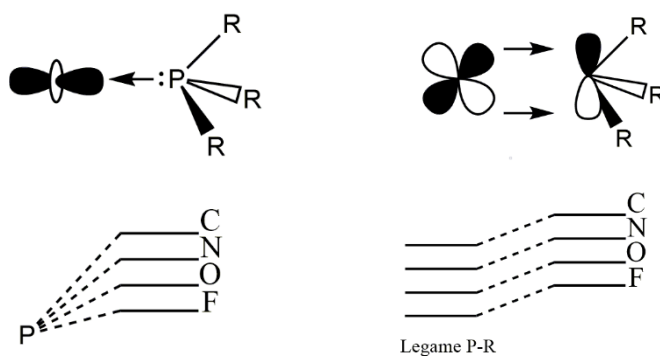


Figura 1 Schema dei modi di coordinazione delle fosfine e della separazione energetica dell'orbitale σ^*

Il carattere π acido varia seguendo la serie:



Un altro importante aspetto rende le fosfine importanti leganti spettatori in molti precursori e catalizzatori è l'influenza *trans* da esse esercitata nei complessi in cui sono presenti. L'influenza *trans* è strettamente legata alla capacità della fosfina di donare densità elettronica, e di conseguenza modulabile in funzione della natura dei sostituenti R legati all'atomo di fosforo. Più forte è il legame M-P, più risulta labilizzato il legante in *trans* ad esso.



Le fosfine vengono classificate secondo parametri sterici ed elettronici. Tra questi i più impiegati sono rispettivamente l'angolo conico θ e il parametro elettronico di Tolmann, parametri riferiti a fosfine monodentate. Nella sua mappa dei leganti Tolmann riporta una rappresentazione grafica in cui sono quantificati entrambi gli effetti per una vasta gamma di fosfine. [5]

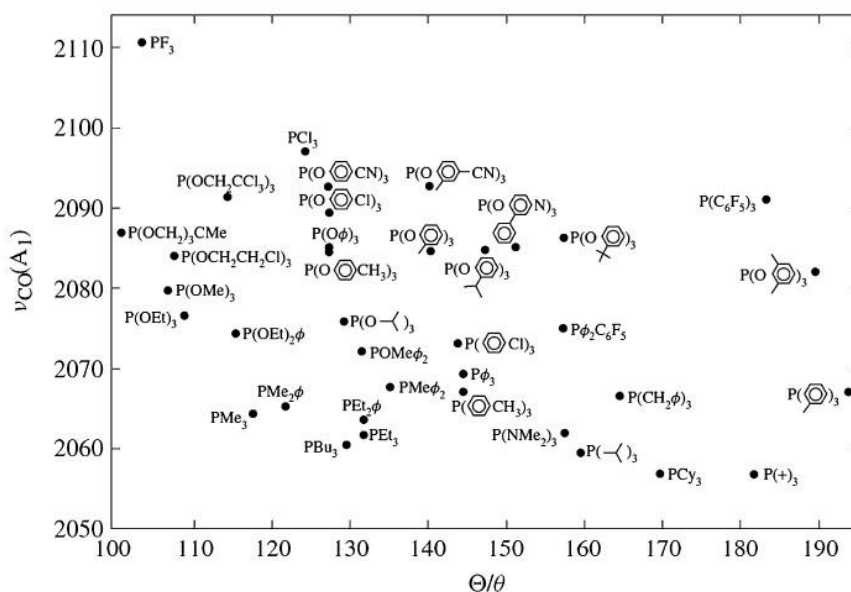


Figura 2 Mappa dei leganti di Tolmann [6]

1.2.1 Parametro elettronico di Tolmann

Il parametro elettronico di Tolmann (TEP) quantifica la capacità di donare densità elettronica al centro metallico da parte del legante in esame confrontando le frequenze di *stretching* del legame carbonio-ossigeno in un complesso $[\text{LNi}(\text{CO})_3]$, che viene generalmente ottenuto per reazione del precursore $\text{Ni}(\text{CO})_4$ con un equivalente di legante L in THF a temperatura ambiente. Tale parametro, inizialmente sviluppato per la classificazione delle fosfine terziarie e successivamente applicato ad un maggior numero di leganti, è strettamente correlato alla densità elettronica presente sul metallo. L'introduzione di leganti σ -donatori favorisce la retrodonazione del metallo all'orbitale π^* del CO, con conseguente indebolimento del legame carbonio-ossigeno. Al contrario, leganti π -accettori promuovono leggermente la π -donazione del CO al nichel, con conseguente rafforzamento del legame carbonio-ossigeno. ^[5]

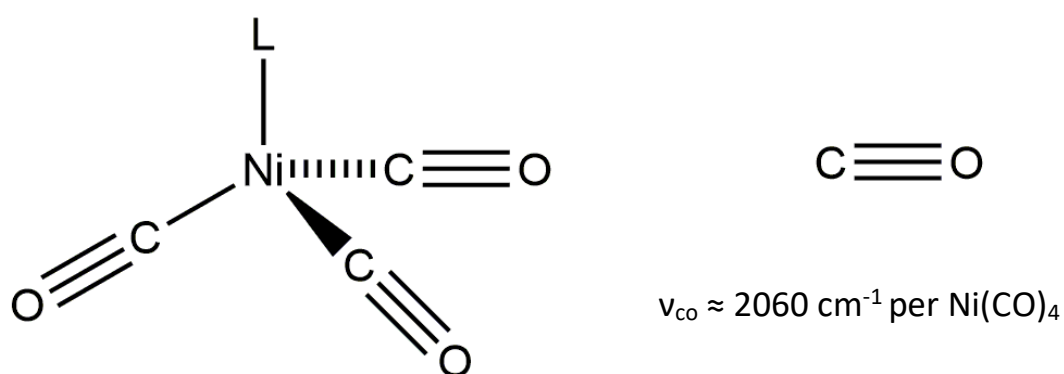


Figura 3 Formula di struttura de complessol $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CO})_3]$ e valori di stretching del legame C-O per il complesso $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Tra le criticità che questo parametro presenta va evidenziato l'impiego di $\text{Ni}(\text{CO})_4$, la cui tossicità è ben nota, l'impossibilità di applicare tale metodo a leganti polidentati, oltre non fornire alcun ragguaglio sui singoli contributi di σ -donazione e π -retrodonazione del legante.

Nel tentativo di evitare l'impiego di $\text{Ni}(\text{CO})_4$ e di ampliare la classificazione ad una più vasta gamma di composti sono stati condotti diversi studi nel corso dell'ultimo ventennio. Un primo risultato è stato ottenuto da Crabtree et al. nel 2003. Impiegando complessi di Iridio, $[\text{Ir}(\text{PR}_3)(\text{CO})_2\text{Cl}]$, è stato possibile correlare la frequenza di stretching delle

molecole di CO coordinate al TEP. Sulla base di questo vari altri metodi, computazionali, elettrochimici, ecc. sono stati sviluppati e vengono usati attualmente in alternativa al TEP.

1.2.2 Angolo Conico (θ) e *Bite Angle* (β)

L'angolo conico, indicato come θ , inizialmente concepito per leganti fosfinici viene oggi impiegato per quantificare le dimensioni di un legante L. Esso è definito come l'angolo il cui vertice è il centro metallico e che include le superfici di van der Waals di tutti gli atomi di legante lungo tutti i possibili orientamenti rotazionali utilizzando una distanza M-L standard di 228 pm in complessi $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$.^[7]

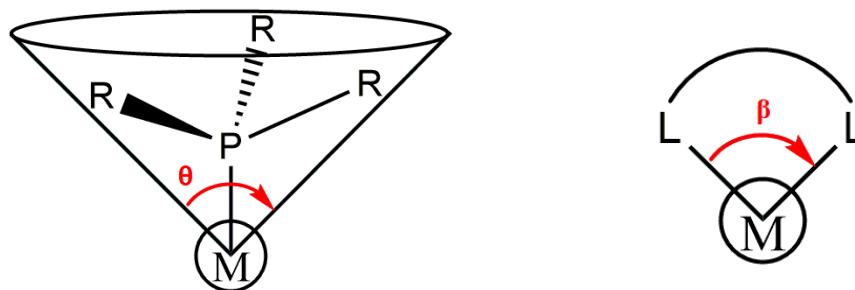


Figura 4 Rappresentazione grafica dell'Angolo conico e del *Bite Angle*

Per fosfine chelanti è stato invece definito da Leeuwen nel 1999 il *Bite Angle*.^[8] Il parametro rappresenta l'angolo formato tra i due atomi donatori direttamente legati al centro metallico ed è generalmente determinato tramite analisi delle strutture ottenute ai raggi X o mediante calcoli computazionali.

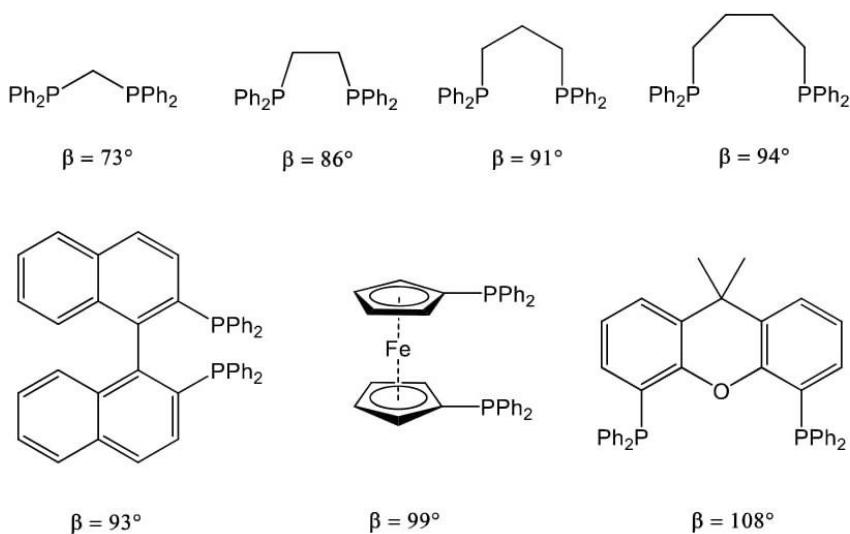


Figura 5 *Bite Angle* per alcune fosfine bidentate

1.3 INDENE

L'indene è un idrocarburo policiclico composto da un anello benzenico condensato ad un ciclopentene. L'anione indenilico $C_9H_7^-$, appartiene alle serie dei leganti a sei elettroni come il Cp e il pentametilciclopentadiene. I suoi complessi hanno fin da subito suscitato interesse per la diversa e in alcuni casi migliore reattività rispetto agli analoghi composti ciclopentadienilici, già noti e ampiamente studiati.



Figura 6 Formule di struttura dell'Indene e dell' anione Indenilico

1.3.1 Effetto Indenilico

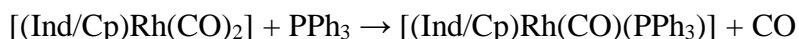
Uno dei primi lavori a mettere in luce il diverso comportamento dei complessi indenilici in reazioni di sostituzione venne pubblicato da Hart-Davis e Mawby nel 1969.^[9] Lo studio ha evidenziato come complessi $[(Cp/Ind)Mo(CO)_3Me]$ in presenza di fosfine subiscano la sostituzione di una molecola di CO con un aumento della velocità di reazione di circa due ordini di grandezza rispetto all'omologo derivato ciclopentadienilico. Entrambe le reazioni decorrono con ΔS^\ddagger negativa e la velocità di reazione dipende oltre che dalla concentrazione del substrato metallico anche da quella della fosfina. I due complessi presentano inoltre valori praticamente identici per quanto riguarda lo *stretching* delle molecole di (CO) legate ($\nu = 2023, 1944$ e 1910 cm^{-1} per i complessi indenilici contro $\nu = 2023, 1942, 1910\text{ cm}^{-1}$ per i complessi ciclopentadienilici), e pertanto la differenza di velocità non verrebbe giustificata da un meccanismo di reazione di tipo dissociativo. Gli autori hanno perciò potuto ragionevolmente ipotizzare che la reazione di sostituzione proceda con un meccanismo associativo, che risulta favorita nel caso dell'indenile per via di un suo cambio di apticità a dare un intermedio η^3 . Questo ha come conseguenza la liberazione di un sito di coordinazione sul centro metallico che facilita notevolmente l'ingresso del nucleofilo entrante.

In uno studio successivo a quello sopracitato, Mawby ha osservato che anche la sostituzione sempre con una fosfina del gruppo carbonilico CO sia nel complesso di molibdeno $[Mo(\eta^5\text{-Ind})X(CO)_3]$ (con $X=Cl, Br, I$)^[10] che in quello di ferro

$[\text{Fe}(\eta^5\text{-Ind})\text{I}(\text{CO})_2]$ ^[11], risulta procedere più velocemente rispetto che negli analoghi complessi ciclopentadienilici.

È stato inoltre mostrato da Huggins^[12] et al. che tali reazioni di sostituzione in complessi $[(\eta^5\text{-Ind})\text{MoCl}(\text{CO})_3]$ risultano essere accelerate se condotte in presenza di CO libero, grazie alla formazione di un intermedio $[(\eta^3\text{-Ind})\text{MoL}(\text{CO})_3\text{Cl}]$.

Un dettagliato studio cinetico è stato poi condotto da Basolo^[13] sulla la reazione di sostituzione



Per essa è stato verificato che il rapporto tra le costanti cinetiche relative ai due complessi è $K_{\text{Ind}}/K_{\text{Cp}}=10^8$. Inoltre, è stato dimostrato che in questo caso il legante indenilico è in grado di promuovere entrambi i meccanismi di sostituzione, dissociativo e associativo, con quest'ultimo nettamente preponderante rispetto al primo. In generale il meccanismo dissociativo viene promosso dalla stabilizzazione del complesso intermedio IndML_{n-1} grazie alla maggiore donazione elettronica dell'indenile rispetto al Cp. La maggiore velocità di reazione del percorso associativo invece è da imputarsi, come già detto, alla capacità dell'indenile di cambiare modalità di coordinazione diminuendo la sua apicità e stabilizzando così il complesso durante l'attacco del legante entrante; in questo modo infatti non si crea un'eccessiva densità elettronica sul centro metallico. Va sottolineato che la maggior facilità con cui il frammento indenilico riduce la sua apicità (da η^5 a η^3) rispetto a quello ciclopentadienilico, è dovuta al fatto che così facendo il primo, a differenza del secondo, conserva comunque una parte della sua aromaticità sull'anello a 6 termini.

Questo fenomeno, che proprio Basolo denominò per la prima volta "Effetto indenilico", è più marcato per meccanismi di sostituzione di leganti associativi nel caso di specie che porterebbero a intermedi o complessi attivati a 20 elettroni.

1.3.2 Effetto Indenilico Inverso

Per completezza di trattazione è giusto sottolineare che esiste anche un cosiddetto "effetto indenilico inverso". Un esempio è quello riguardante la sostituzione dissociativa di CO nella specie a 19 elettroni $\text{IndFe}(\text{CO})_3$ ^[14], generata per riduzione elettrochimica del precursore $[\text{IndFe}(\text{CO})_3]^+$. Tale reazione procede più lentamente rispetto a quella dell'analogo complesso $\text{CpFe}(\text{CO})_3$. La giustificazione a tale fenomeno è legata non tanto

al cambio di apticità del legante, bensì alla presenza di un orbitale π^* dell'indenile localizzato principalmente sulla porzione benzenica del legante. L'orbitale molecolare generato dall'interazione tra tale orbitale e il LUMO del frammento $\text{Fe}(\text{CO})_3^{2+}$ porta alla formazione del LUMO del complesso $[\text{IndFe}(\text{CO})_3]^+$, che è prevalentemente delocalizzato sulla porzione indenilica e meno sul legame Fe-CO. Il diciannovesimo elettrone, occupante il LUMO del complesso, va quindi a destabilizzare molto meno il legame Fe-CO di quanto non avvenga per l'analogo complesso ciclopentadienilico.

1.3.3 Valutazione del grado di distorsione del frammento indenilico coordinato

Diversi modi di coordinazione sono stati definiti per il frammento indenilico, anche se per molti di questi sono noti pochi esempi. Sicuramente le due modalità più consuete che l'indenile usa per legarsi ai centri metallici sono quelle in cui esso assume apticità 5 e 3. Tuttavia, dati strutturali ottenuti su complessi indenilici hanno messo in evidenza che sovente il tipo di interazione con il centro metallico è intermedia tra le due. È evidente che il passaggio di apticità da 5 a 3 comporta una parziale perdita della planarità dei due anelli condensati, che si piegano più o meno significativamente uno rispetto all'altro. Sono stati pertanto definiti dei parametri per quantificare questo grado di distorsione, la cui valutazione può essere molto importante per comprendere le caratteristiche del complesso. Quelli attualmente in uso sono due.

Il primo fa uso dei parametri sviluppati da Marder e Taylor^[14] basati sull'analisi cristallografica ai raggi X del campione in esame.

- Parametro di slittamento (D), definito come la differenza tra le lunghezze medie di legame tra il metallo e i carboni in comune tra i due anelli, C(3a) e C(7a), e tra il metallo e carboni adiacenti ai primi due appartenenti all'anello a cinque membri, (C1) e (C3).
- L'angolo di giunzione (HA), definito come l'angolo tra i piani identificati da [C(1),C(2),C(3)] e [C(1),C(3),C(3a),C(7a)]
- L'angolo di piegamento (FA), definito come l'angolo tra i piani [C(1),C(2),C(3)] e [C(3a),C(4),C(5),C(6),C(7),C(7a),]

L'angolo di giunzione e quello di piegamento rappresentano la piegatura del legante indenilico rispettivamente a C(1), C(3), C(3a), C(7a).

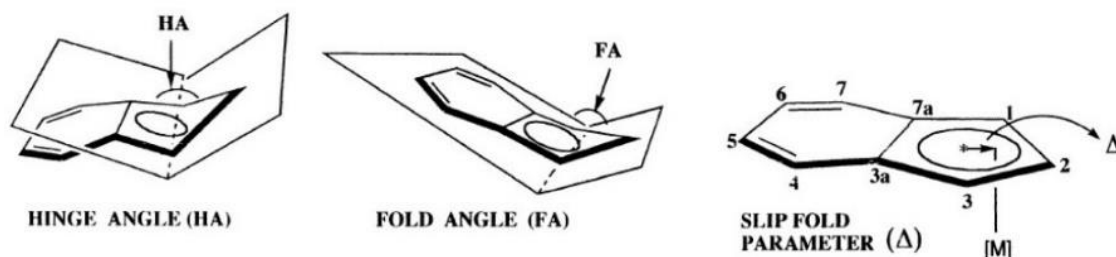


Figura 7 Rappresentazione grafica dei parametri HA, FA e D

Un legante indenilico coordinato puramente η^5 presenta valori di FA e D rispettivamente inferiori a 1° e a 0.25\AA , mentre per un legante indenilico puramente η^3 i valori di FA e D sono circa 28° e 0.69\AA .^[15]

Studi teorici hanno mostrato che tale distorsione permane anche in soluzione e non solo allo stato solido.

Il secondo modo per valutare la distorsione e l'apcticità del legante indenilico coordinato è stato riportato da Baker e Tulip^[16] e, in accordo con le analisi di Kohler, mette a confronto i segnali spettroscopici (^{13}C NMR) dei *chemical shift* degli atomi di carbonio di giunzione tra i due anelli, C(3a), C(7a) del complesso metallico con quelli del sodio indenile, usato come standard. Distorsioni maggiori risultano più evidenti a campi bassi.

$$\Delta\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{(\delta C_{3a} + \delta C_{7a})}{2} \text{del complesso } M - \text{Ind} \right\} - \left\{ \frac{(\delta C_{3a} + \delta C_{7a})}{2} \text{del NaInd} \right\}$$

Marder et al.^[15] hanno osservato esserci una correlazione tra il grado di distorsione e il carattere σ -donatore/ π -accettore degli altri leganti coordinati. In generale un buon legante σ -donatore stabilizza la coordinazione via η^3 , per via della sua capacità di donare densità elettronica al centro metallico, il quale ovviamente sarà più disponibile a trasferirla sul frammento indenilico, diminuendone l'apcticità. Di contro un buon legante π -accettore favorisce la coordinazione η^5 per via della sua capacità di rimuovere densità elettronica metallo.

1.4 COMPLESSI INDENILICI DEL GRUPPO 10

1.4.1 Strategie sintetiche per complessi indenilici del gruppo 10

Risale al 2001 una fondamentale review pubblicata da Zargarian,^[18] che oltre ad aggiornare sugli studi disponibili sino a quel momento sulle caratteristiche e proprietà generali del legame metallo-indenile ha fatto per la prima volta il punto su quanto era stato fatto a livello di sintesi, reattività e applicazioni catalitiche dei complessi indenilici del gruppo 10. Il primo connotato specifico e ricorrente di queste specie è che, mentre per complessi indenilici del gruppo 6 e 7 e per i composti a *sandwich* [Fe(Ind)₂] e [Co(Ind)₂], il residuo indenilico presenta immancabilmente apicità 5, per quelli del gruppo 10, in genere ne mostrano una intermedia tra η^3 e η^5 il (tipico è il caso del complesso [Ni(Ind)₂]). Per far luce sull'influenza che il centro metallico dimostra di avere scendendo lungo la serie del gruppo 10 sono stati sintetizzati e caratterizzati numerosi complessi indenilici di Ni(II) e Pd(II).

Il principale metodo per ottenere complessi indenilici del tipo [IndMLX] prevede una reazione di transmetallazione tra un sale indenilico M'Ind di un metallo alcalino (M' = Li, Na, K o MgX) ^[19] con un alogenuro del metallo in esame, seguita in genere da uno scambio di legante del complesso ottenuto a dare il prodotto finale. Usando tale strategia sono stati sintetizzati diversi complessi, come ad esempio in [IndNi(η^3 -allile)] e [IndPd(μ -Cl)]₂.

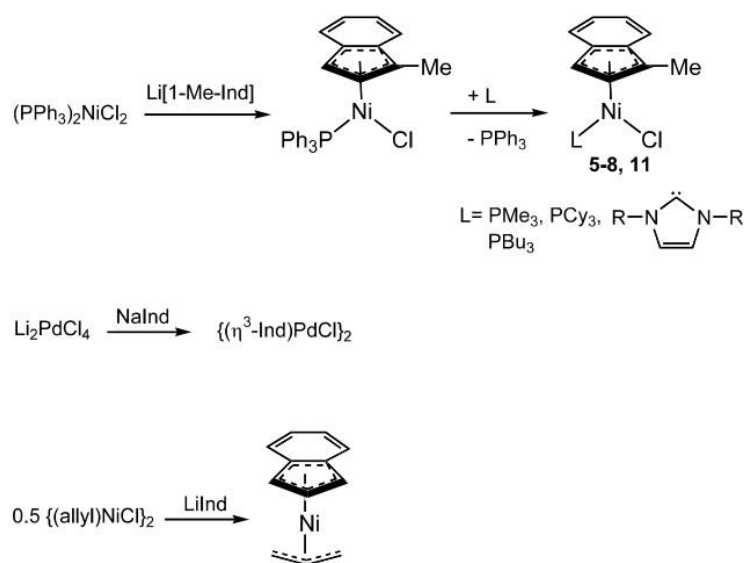


Figura 8 Schemi di reazione per le diverse sintesi note di complessi Indenilici di Ni(II) e Pd(II) ^[18]

Nonostante sia stato possibile nella maggior parte dei casi ottenere i prodotti desiderati, è importante sottolineare come a seconda dei precursori e delle condizioni di reazione usate si possa andare incontro a reazioni secondarie che portano alla formazione di sottoprodotti diversi.

Se per la sintesi di complessi $\text{IndPd}(\text{PR}_3)\text{Cl}$ si impiegano precursori metallici dialogenurici $(\text{PR}_3)_3\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$), si incorre in una reazione secondaria che porta all'ottenimento del prodotto di omocoupling 1,1'-bisindene.^[20] Ciò è imputato al fatto che nel momento in cui l'anione indenile reagisce col precursore si viene a formare inizialmente la specie intermedia $(\eta^1\text{-Ind})\text{M}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}$. La conversione di tale intermedio al prodotto desiderato è ostacolata dalla lenta dissociazione di un legante fosfinico, tale per cui diventa competitiva l'addizione di un secondo anione indenile per formare il nuovo complesso $(\text{PR}_3)_2\text{M}(\eta^1\text{-Ind})_2$, che decompone a 1,1'-bisindene e $\text{M}^0(\text{PR}_3)$ per eliminazione riduttiva.

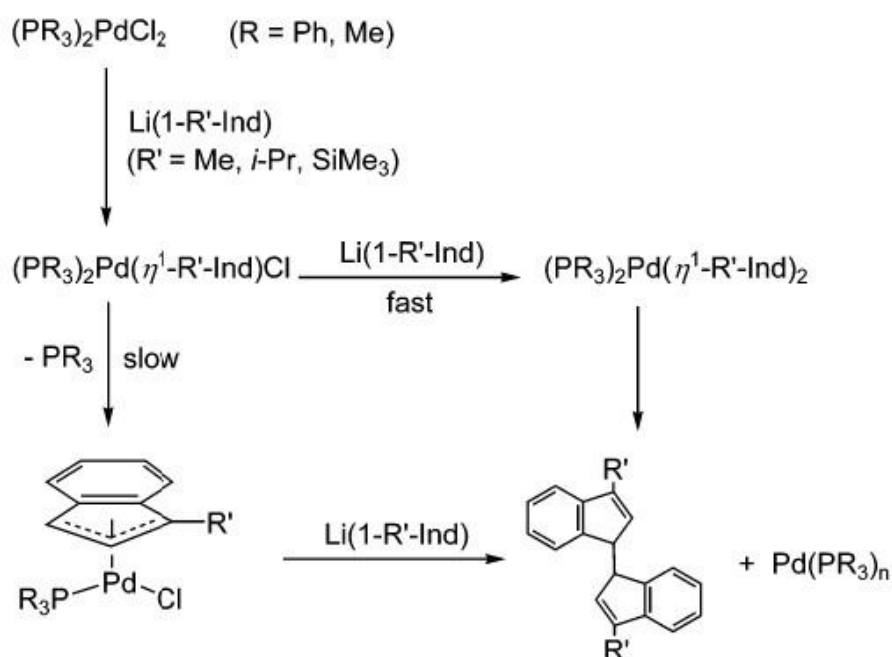


Figura 9 Schema di reazione per la formazione del sottoprodotto 1,1'-bisindene e $\text{M}_0(\text{PR}_3)$ [20]

Nel caso dei complessi di nickel per sfavorire la formazione del prodotto di omocoupling è possibile partire da indenili opportunamente sostituiti nelle posizioni C(1) o C(3), portare avanti la sintesi a temperatura ambiente o superiore in modo da accelerare

preferenzialmente la fuoriuscita della fosfina, utilizzare un eccesso di precursore $[L_nNiX_2]$ o infine impiegare sali di litio, (es. Li-Ind) come fonte di anione indenile. Tali strategie non hanno però dato risultati altrettanto convincenti sugli analoghi complessi di Palladio, suggerendo che i derivati di questo metallo siano più reattivi in particolare nei confronti della reazione di *coupling*. Una metodologia alternativa consiste in questo caso nel far reagire, in prima battuta, Li(R-Ind) con il precursore metallico $(PhCN)_2PdCl_2$ ottenendo il complesso atteso $[IndPd(PhCN)Cl]$ che, pur non essendo isolabile in quanto si decompone gradualmente anche a basse temperature, può essere fatto reagire *in situ* con la trifenilfosfina (è ottimale usarne 0.6 equivalenti) per realizzare lo scambio con il benzonitrile ed ottenere così il prodotto desiderato $[IndPd(PPh_3)Cl]$ seppur con basse rese (36% rispetto a $[(PhCN)_2PdCl_2]$).

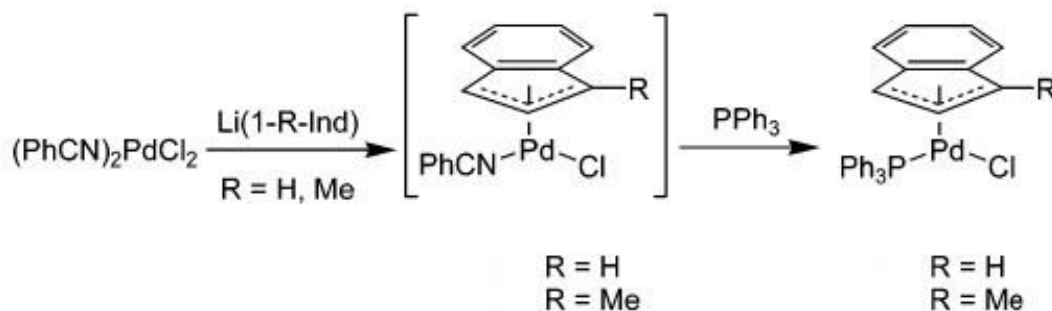


Figura 10 Schema di sintesi per la conversione del complesso neutro $[IndPd(PhCN)Cl]$ a dare $[IndPd(PPh_3)Cl]$ [20]

Ad oggi la strategia sintetica migliore per l'ottenimento di complessi del tipo $(Ind)Pd(PR_3)Cl$ consiste nel trattare il dimero $[(Ind)Pd(\mu-Cl)]_2$, disciolto in metanolo a temperatura ambiente, con due equivalenti di PR_3 .

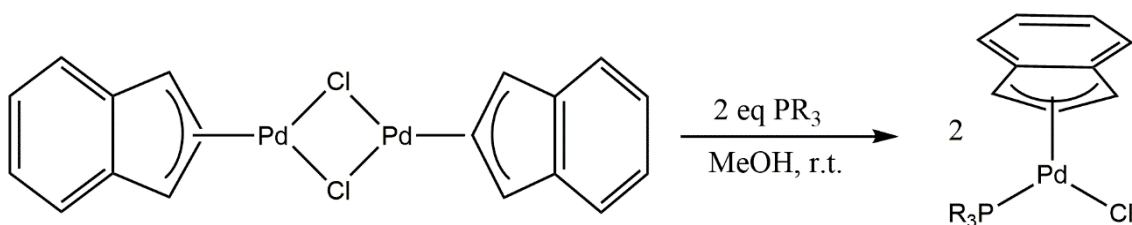


Figura 11 Schema generico di sintesi di complessi $[(Ind)Pd(PR_3)Cl]$

Sono note due principali vie sintetiche per l'ottenimento del dimero precursore in rese sufficientemente elevate.

La prima di queste è stata sviluppata da Boudjouk et al. e prevede la reazione tra $\text{Me}_3\text{Si-Ind}$ ^[21] come fonte di anione indenile, e un sale di Pd(II), $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{Cl})_4]$ in etanolo. Tale sintesi è però sensibile ai sostituenti indenilici presenti in posizione C(1) o C(3) e pertanto è limitata a leganti indenilici non sostituiti. La seconda, ottimizzata da Hazari, ^[22] prevede l'impiego di PdCl_2 come precursore. La reazione è condotta in metanolo a temperatura ambiente, in presenza di Indene libero e Na_2CO_3 impiegato per deprotonare l'indene e fornire l'anione indenile. Tale metodo non risulta essere sensibile ai sostituenti indenilici e ha portato all'ottenimento di diversi complessi dimerici del tipo $[(\eta^3\text{-1-R-Ind})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2]$ ($\text{R}=\text{Me}$, ^iPr , ^tBu) e dei loro derivati.

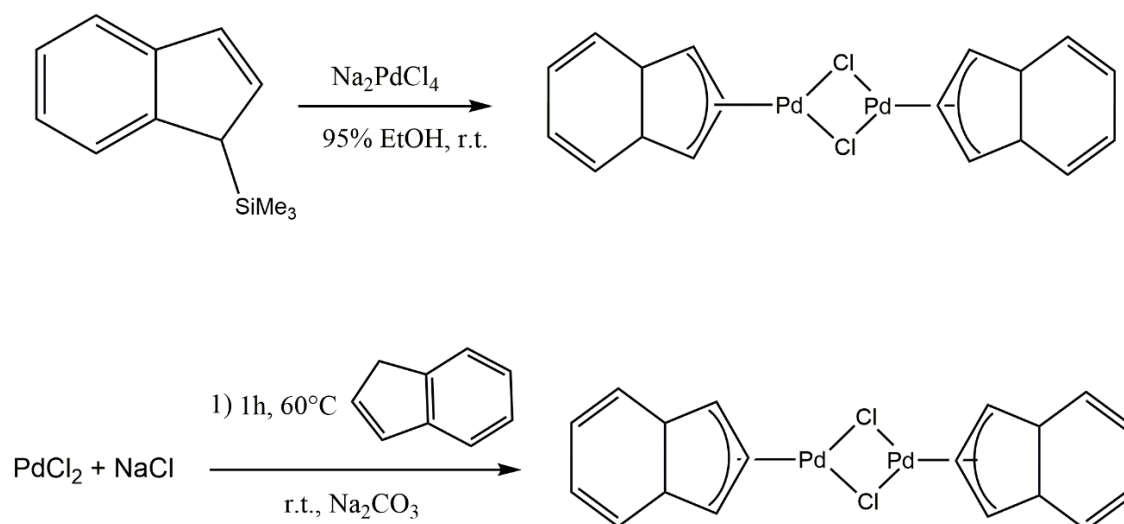


Figura 12 Schemi di reazione per l'ottenimento del dimero $[(\text{Ind})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2]$ per la sintesi riportata da Boudjouk et al. (sopra) e Hazari (sotto)

Un risultato curioso della reattività del dimero $[(\text{Ind})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2]$ è quello desumibile dal confronto tra i diversi prodotti ottenuti mettendolo a reagire con la trifenilfosfina o con il tert-Butil isonitrile. Nel primo caso si ottiene, come mostrato in precedenza, il derivato $(\text{Ind})\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ in cui il frammento indenilico presenta apicità intermedia tra 3 e 5, mentre nel caso di reazione con $^t\text{BuNC}$ si ottiene quella che è stata la prima specie isolata e caratterizzata di Pd(II) con un legante indenilico ad apicità 1, $[(\eta^1\text{-Ind})(^t\text{BuNC})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2]$.

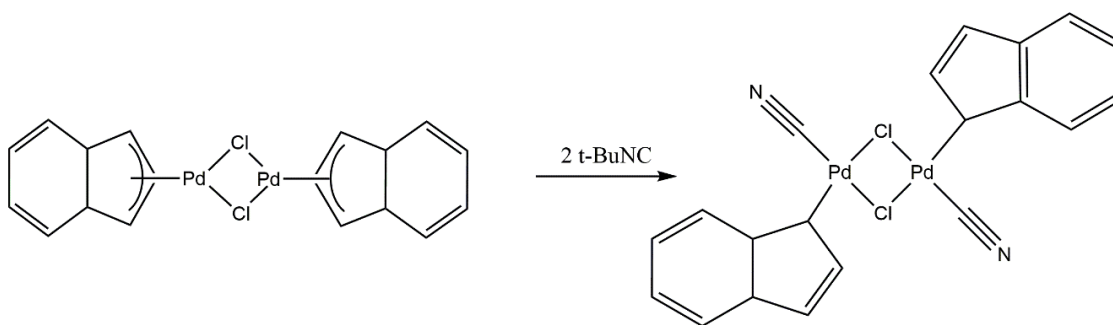


Figura 13 Schema di reazione per la formazione della specie dimerica $[(\eta^1\text{-Ind})(t\text{BuNC})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2]$

La reattività di complessi del tipo $(\text{Ind})\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Cl}$ e $(1\text{-R-Ind})\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Cl}$ è stata in seguito oggetto di indagine con l'obiettivo di ottenere in prima istanza i derivati cationici $[(\text{Ind})\text{Pd}(\text{PR}_3)_2]\text{X}$.

In uno studio del 2006^[23], Zargarian e collaboratori sono riusciti nell'intento ed hanno descritto la preparazione di complessi del tipo $[(\text{Ind})\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{OTf}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMe}_3, \text{NCMe}, \text{NCPh}, \text{CNBu}^t$) sintetizzandoli per reazione del precursore $[(\text{Ind})\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Cl}]$ con argento triflato. L'anione triflato è infatti in grado di legarsi al centro metallico di palladio, andando ad occupare il sito di coordinazione lasciato libero dal cloruro, la cui rimozione è promossa dalla precipitazione del cloruro di argento, formando così la specie intermedia isolabile $[(\text{Ind})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{OTf})]$. Aggiungendo in seconda battuta un equivalente del legante L, si sostituisce nella sfera di coordinazione il comunque labile triflato, che rimane come controione nel desiderato complesso cationico finale anch'esso isolabile.

Sempre nel 2006 gli stessi autori proposero uno studio in cui esplorando le varie strategie sintetiche per l'ottenimento di complessi indenilici a base di palladio (II) neutri e cationici fin ad allora riportate fecero chiarezza sui meccanismi che portano anche alla formazione di eventuali sottoprodotti.^[24]

Nello stesso lavoro viene inoltre preliminarmente evidenziata l'influenza che il legante entrante esercita sull'apicità del frammento indenilico, come è osservabile dai prodotti ottenuti facendo reagire il precursore $[(\text{Ind})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2]$ con differenti leganti L.

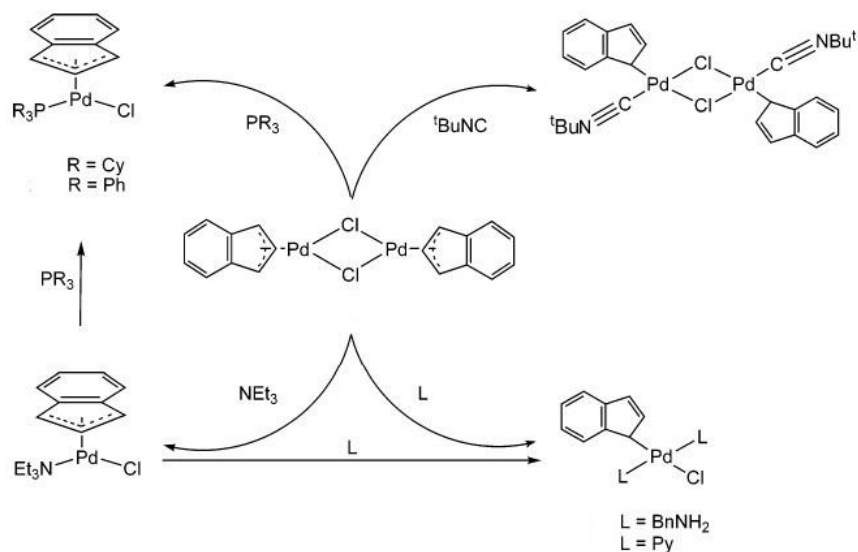


Figura 14 Schema di reazione delle diverse vie sintetiche note a partire dal complesso $[(\text{Ind})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})]_2$ ^[23]

La reazione invece tra i precursori $[(\text{Ind})\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Cl}]$ ($R = \text{Cy}, \text{PPh}_3$) con BuLi conduce alla formazione di una nuova specie dimerica di Pd(I) $[(\mu, \eta^3\text{-Ind})\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2(\mu\text{-Cl})]$. L'ipotesi iniziale, successivamente confermata, è che tale specie venga a formarsi per reazione di comproporazione tra il complesso iniziale $[(\text{Ind})\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Cl}]$ e la specie di Pd⁰ che si genera *in situ* in seguito ad una β-idruro eliminazione del frammento butilico coordinato (dopo la reazione di *metal-halogen exchange*) e la successiva eliminazione riduttiva che coinvolge il frammento indenilico. Monitorando infatti il processo mediante spettroscopia ³¹P{¹H} NMR è possibile, infatti, osservare l'iniziale crescita di un segnale a ca. 49 ppm per PR₃ = PCy₃ e 41 ppm per PR₃ = PPh₃, seguita da una graduale scomparsa di quest'ultimi a dare il segnale corrispondente alla specie dimerica inerte.

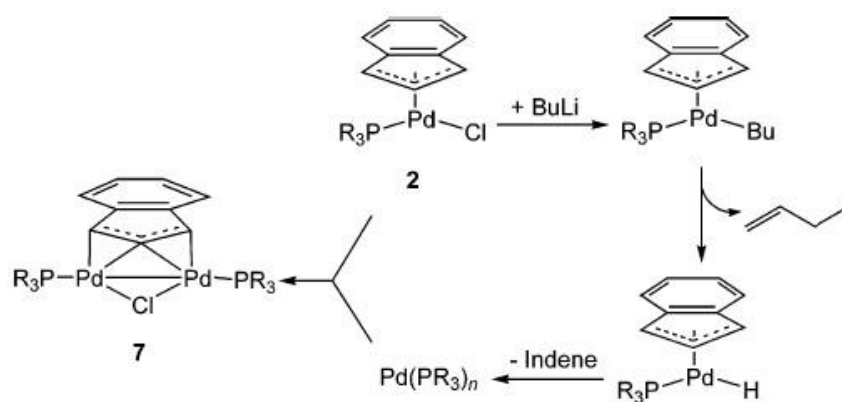


Figura 15 Schema del meccanismo per la reazione di comproporazione che si ipotizza porti alla formazione della specie dimera inerte di Pd(I)^[23]

Una volta chiarito questo meccanismo che porta alla specie dinucleare di Pd(I) è stato possibile spiegare anche quello che porta alla sua formazione nel caso del complesso $[(\eta^1\text{-Ind})\text{Pd}(\text{PR}_3)(\text{BnNH}_2)\text{Cl}]$, ottenuto per aggiunta di 2 equivalenti di fosfina e 2 di BnNH₂ al dimero precursore $[(\text{Ind})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})]_2$.

Dopo un iniziale riarrangiamento di leganti che porta alla formazione di $[(\text{BnNH}_2)(\text{PR}_3)\text{PdCl}_2]$ e di $[(\eta^1\text{-Ind})_2\text{Pd}(\text{BnNH}_2)(\text{PR}_3)]$ quest'ultimo si decompone via eliminazione riduttiva a dare il già citato 1.1'-bisindene e la specie di Pd⁰ che successivamente reagisce col complesso iniziale a dare la specie dimerica.

1.4.2 Reattività dei complessi di palladio (η^3 -allile)

Ad oggi si sa ancora poco sui meccanismi di reattività dei complessi indenilici di palladio (II). Data la somiglianza strutturale tra le due funzioni organometalliche Pd-indenile e Pd-allile, è lecito pensare che tali composti possano presentare una reattività simile. In particolare, è nota la propensione del frammento allilico a subire attacco nucleofilo che genera derivati allilici e riduce contestualmente lo stato di ossidazione del centro metallico.^[25]

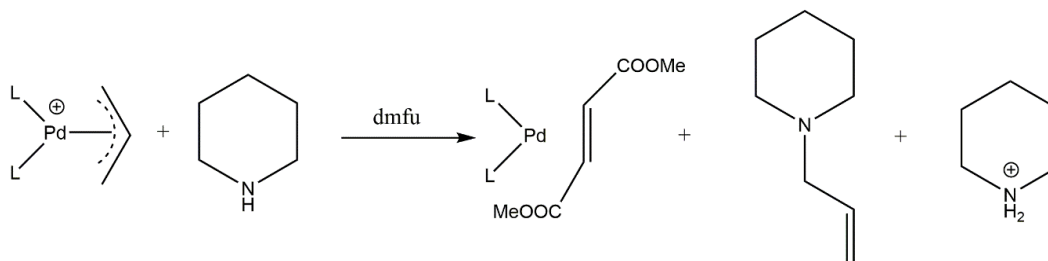


Figura 16 Schema generale della reazione di aminazione condotta su complessi di Pd(II)-allile

È questo d'altro canto uno degli *step* caratterizzanti la cosiddetta reazione di Tsuji-Trost., un processo catalitico di *cross-coupling* (o anche etero *cross-coupling*) che utilizzando un catalizzatore di palladio(0) permette la funzionalizzazione in posizione allilica con la formazione di nuovi legami C-E (E = C, N, O, P). Nel corso del ciclo catalitico, il complesso di Pd(0) subisce una reazione di addizione ossidativa da parte dell'acetato di allile per dare il derivato η^3 -allilico. Quest'ultimo subisce il successivo attacco di un nucleofilo su un carbonio allilico terminale formando un complesso η^2 -olefinico labile, che liberando poi l'olefina (il prodotto organico finale) riforma il catalizzatore di palladio(0).^[26]

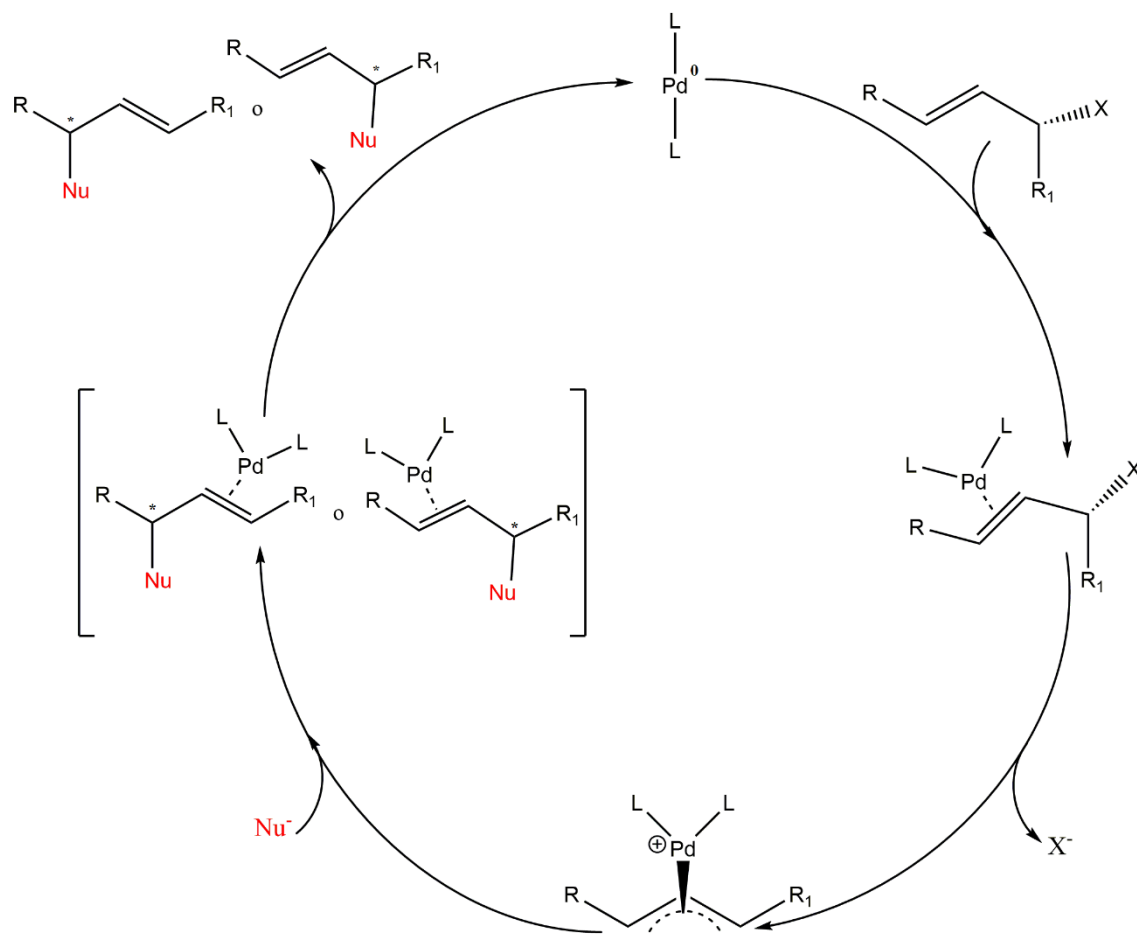


Figura 17 Meccanismo generale per il ciclo catalitico Tsuji-Trost

SCOPO DELLA TESI

Lo scopo principale di questo lavoro di tesi è la messa a punto e l'ottimizzazione di una nuova strategia sintetica per l'ottenimento di complessi organometallici di palladio(II)-indenile recanti come leganti spettatori fosfine monodentate e bidentate.

In particolare, si punta all'ottenimento di complessi cationici che presentino quindi nel ruolo di leganti spettatori o due fosfine monodentate o una fosfina bidentata. La successiva caratterizzazione dei complessi finali sarà condotta principalmente mediante spettroscopia NMR e dove possibile con diffrazione ai raggi X.

Come secondo obiettivo ci si ripropone di verificare il comportamento di questa nuova classe di composti nei confronti dell'attacco nucleofilo da parte di un'ammina sul frammento indenilico, in analogia con gli studi condotti in passato su complessi Pd(II)-allilici dal gruppo di ricerca presso cui è stato svolto il tirocinio. In particolare, si cercherà di verificare l'esistenza di un *trend* di reattività che sia correlabile con la capacità elettron-donatrice/accettrice, con l'ingombro sterico o con altre caratteristiche della fosfina coordinata.

2 RISULTATI E DISCUSSIONE

Il precursore metallico su cui sono state basate tutte le sintesi dei complessi indenilici di palladio descritte nei paragrafi successivi è la specie dimerica $[(\text{Ind})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (1). Per prepararlo si è adottata la procedura recentemente messa a punto da Hazari e collaboratori, che prevede di mettere a reagire PdCl_2 ed indene secondo le condizioni descritte nello schema rappresentato in figura 18.

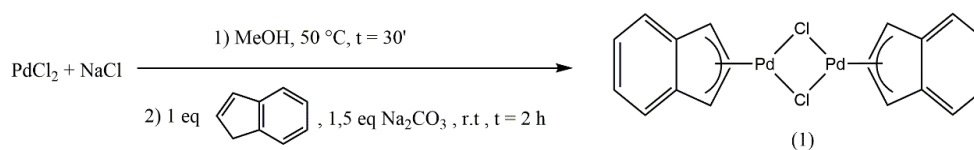


Figura 18 Schema di sintesi del composto dimero $[\text{Pd}(\text{Ind})\text{Cl}]_2$ (1).

Le rese ottenute per le preparative effettuate, sono risultate perfettamente in linea con quelle riportate in letteratura.

2.1 Sintesi di complessi indenilici neutri del tipo $[(\text{Ind})\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Cl}]$

I complessi neutri di formula generale $[(\text{Ind})\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Cl}]$ sono stati ottenuti secondo la reazione generale schematizzata in figura 19. Il processo avviene agevolmente perché sfrutta la relativa labilità del ponte cloruro, che libera facilmente il sito di coordinazione necessario per accogliere un legante fortemente coordinante come lo sono tutte le fosfine da noi utilizzate.

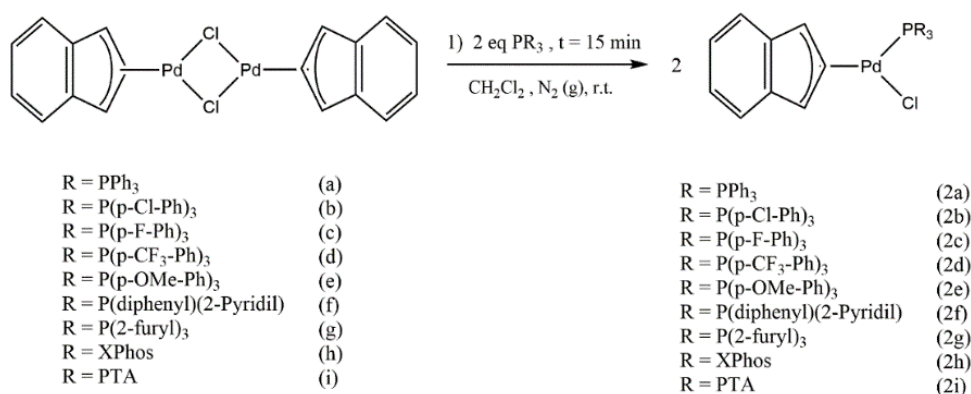


Figura 19 Schema di sintesi dei complessi neutri di $\text{Pd}(\text{II})$ sintetizzati

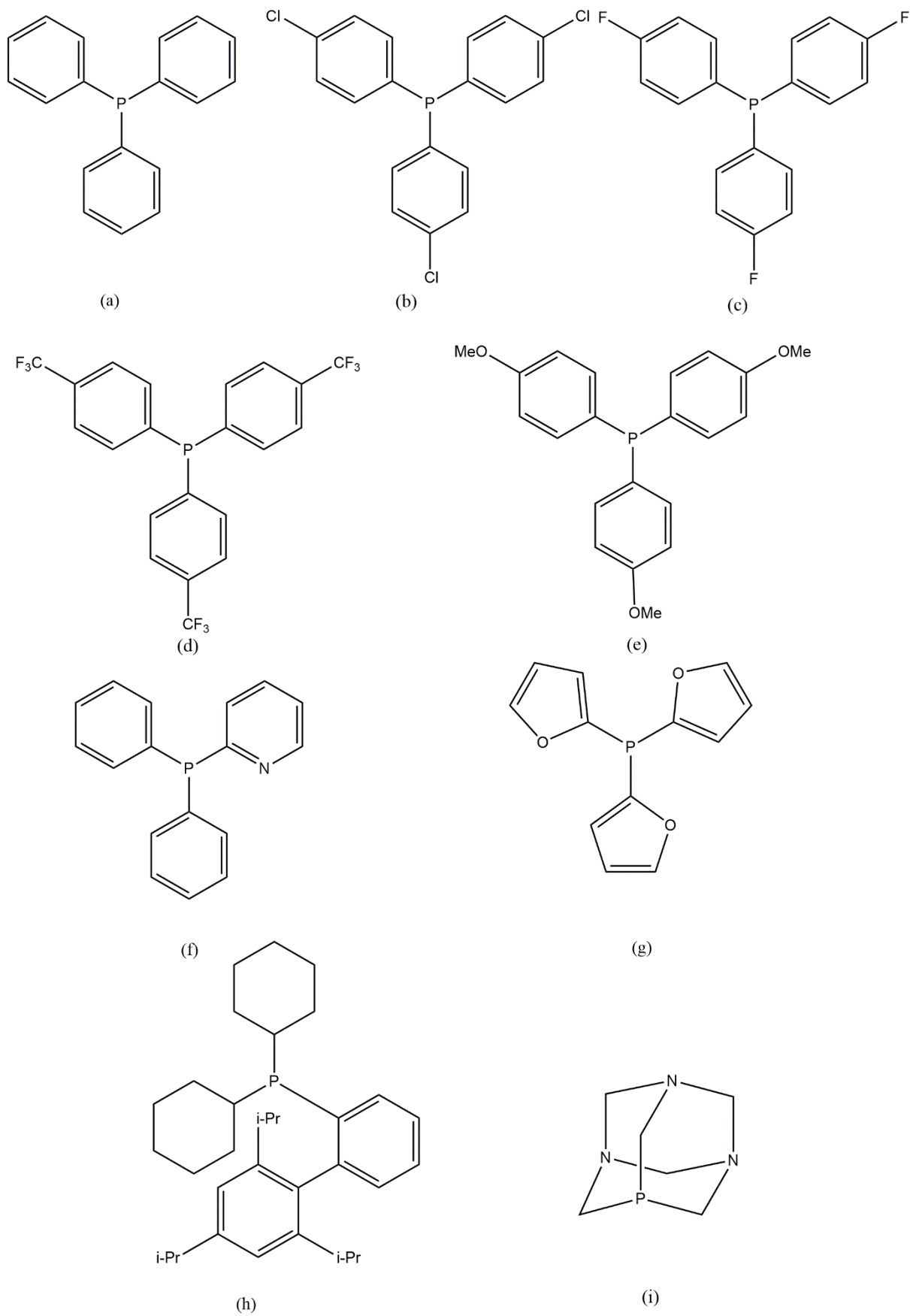


Figura 20 Formule di struttura delle fosfine impiegate nella sintesi dei complessi indenilici di Pd(II) neutri

La formazione del prodotto è indicata da un graduale cambio di colore della soluzione inizialmente marrone, che vira all'arancione/rosso già dopo pochi secondi dall'aggiunta dei due equivalenti di fosfina. Tutti i complessi finali sono in ogni caso ottenuti in forma solida, dopo aver trattato i rispettivi residui delle miscele di reazione tirate a secco con etere etilico. Va segnalato da subito che i solidi isolati contengono quantità variabili, ma comunque sempre molto piccole (minori del 5%) della specie dimerica di palladio(I) $[(\mu,\eta^3\text{-Ind})(\mu\text{-Cl})\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2]$, (figura 21) la cui presenza era già stata osservata per alcuni composti di questo tipo già preparati precedentemente.^[22]

In ogni caso tutti i complessi risultano stabili sia allo stato solido che in soluzione di solventi clorurati, tanto da avere il tempo di effettuarne una caratterizzazione esaustiva, con l'unica notevole eccezione rappresentata dal complesso $[(\text{Ind})\text{Pd}(\text{PTA})\text{Cl}]$ (con PTA = 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano) che oltre ad aver restituito la resa più bassa decompone inoltre abbastanza velocemente in soluzione.

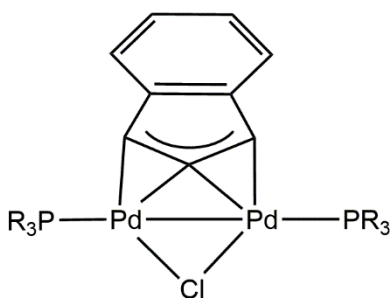


Figura 21 Formula di struttura del dimero di Pd(I)

La natura finale dei prodotti ottenuti può essere desunta in maniera sicura dall'analisi dei loro spettri NMR.

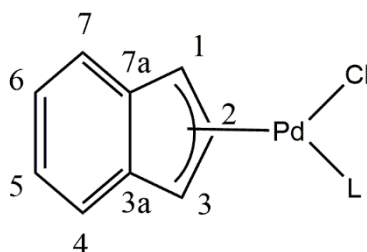


Figura 22 Formula di struttura generale dei composti neutri sintetizzati, nei quali è stato deciso di seguire la numerazione degli atomi precedentemente utilizzata in letteratura, indicando pertanto come posizione 1 quella del carbonio in cis al Cloro, 3 quella in cis alla fosfina.^[20]

Innanzitutto, l'entrata nella sfera di coordinazione del legante fosfinico è resa evidente dalla presenza di un picco nello spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR. Il posizionamento di tale picco è sempre collocato a campi significativamente più alti di quelli della fosfina libera, effetto questo notoriamente dovuto alla coordinazione del legante sul centro metallico (figura. 23).

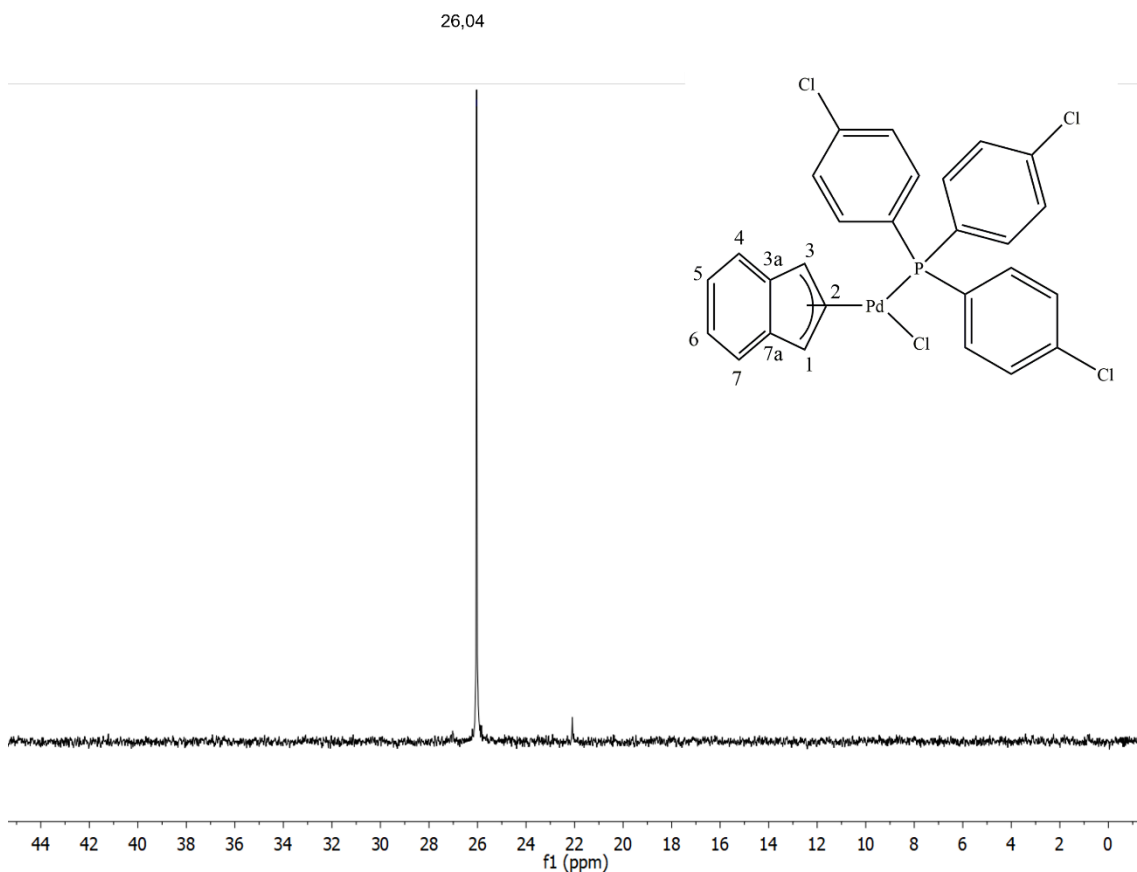


Figura 23 Spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Indenile})(\text{P}(\text{p-Cl-Ph})_3)]$ in CDCl_3 a 298K

L'unica eccezione a questa tendenza generale è curiosamente rappresentata dal complesso $[(\text{Ind})\text{Pd}(\text{P}(\text{2-furyl})_3)\text{Cl}]$ il cui *chemical shift* giace a -28.5 ppm, cioè circa 17 ppm più in basso che nel caso della trifurilfosfina libera (Fig. 24).

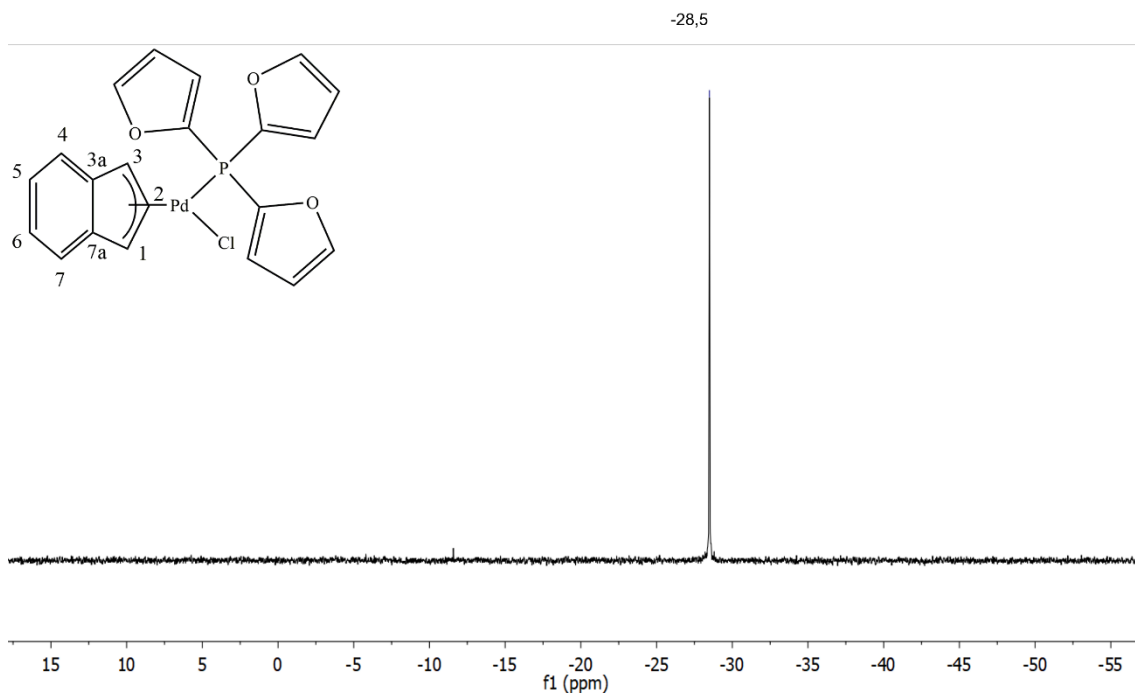


Figura 24 Spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso $[(\text{Ind})\text{Pd}(\text{P}(\text{2-furyl})_3)\text{Cl}]$ in CDCl_3 a 298K

Ovviamente negli spettri ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, possiamo rintracciare tutti i segnali dei protoni riconducibili ai leganti fosfinici. Negli spettri protonici in particolare sono facilmente individuabili e distinguibili i picchi dei due gruppi metilenici NCH_2N e NCH_2P del PTA nel complesso con questo legante, e i segnali dei protoni eteroaromatici nel complesso $[(\text{Ind})\text{Pd}(\text{P}(\text{2-furyl})_3)\text{Cl}]$ (figura. 25).

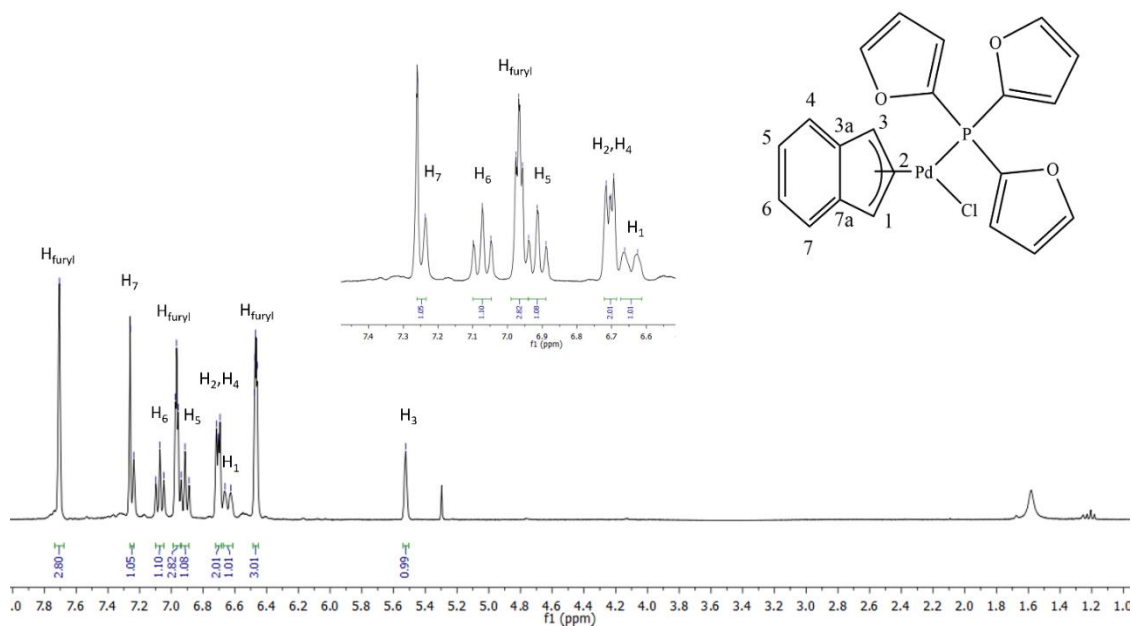


Figura 25 Spettro ^1H NMR del complesso $[(\text{Ind})\text{Pd}(\text{P}(\text{2-furyl})_3)\text{Cl}]$ in CDCl_3 a 298K

L'integrità del frammento indenilico nei complessi finali è confermata dalla presenza del set completo di 7 differenti segnali protonici attesi a seguito della sua coordinazione su un centro metallico di palladio con due differenti leganti spettatori. In particolare, si caratterizza per il suo posizionamento a campi sempre significativamente più bassi di quello di tutti gli altri, il segnale del protone 3 (cioè quello dell'anello a cinque termini in *trans* al cloruro). In questo senso il *chemical shift* nettamente più alto dell'omologo protone *trans* alla fosfina è tipicamente dovuto al più marcato effetto *trans* di quest'ultima. (figura 26)

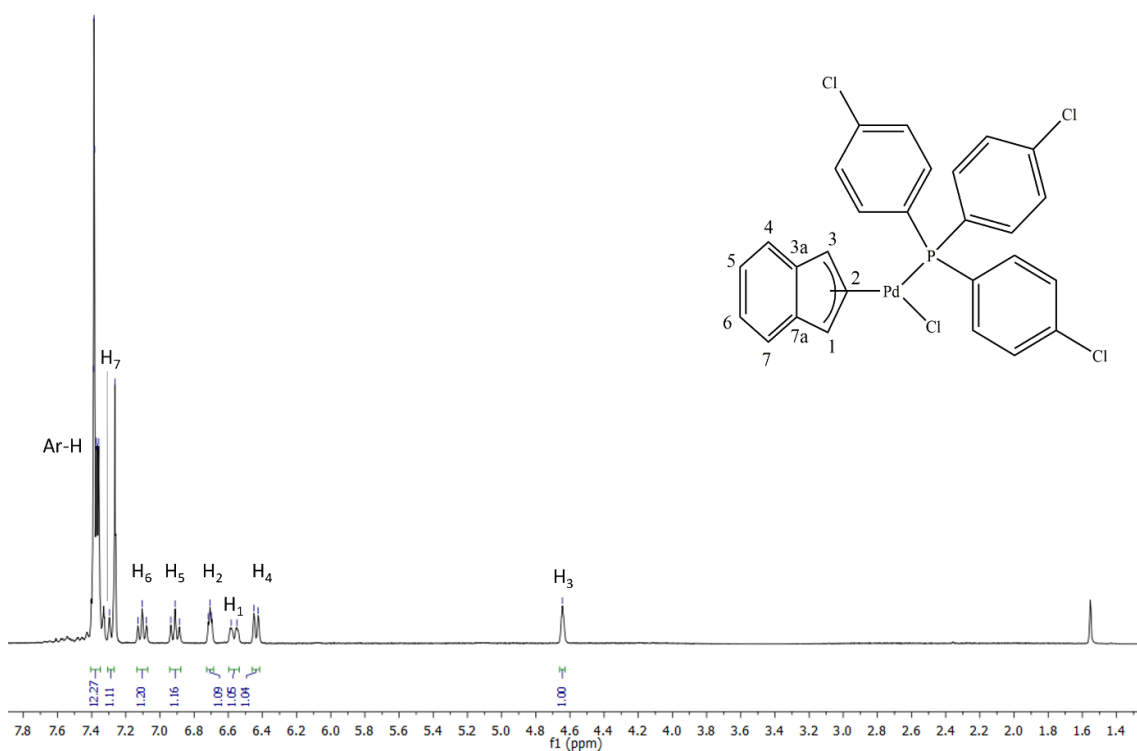


Figura 26 Spettro ^1H NMR del complesso $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Indenile})(\text{P}(\text{p-Cl-Ph})_3)]$ in CDCl_3 a 298K

Questo tipo di effetto è parimenti osservato per i due corrispondenti carboni in posizione 1 e 3. Tra l'altro una peculiarità tanto del protone (figure 25 e 26) che del carbonio in posizione 3, (figura. 27) è che essi assumono la molteplicità di uno pseudo-tripletto per il significativo accoppiamento con il fosforo. Sempre negli spettri del carbonio anche il carbonio in posizione 2, che tipicamente giace a circa 110 ppm, ha la forma del doppietto, seppur con una costante di accoppiamento J_{C-P} significativamente minore (5-6 contro oltre 20 Hz). I rimanenti sei segnali risuonano ai campi più bassi, cioè quelli tipici di un sistema arilico.

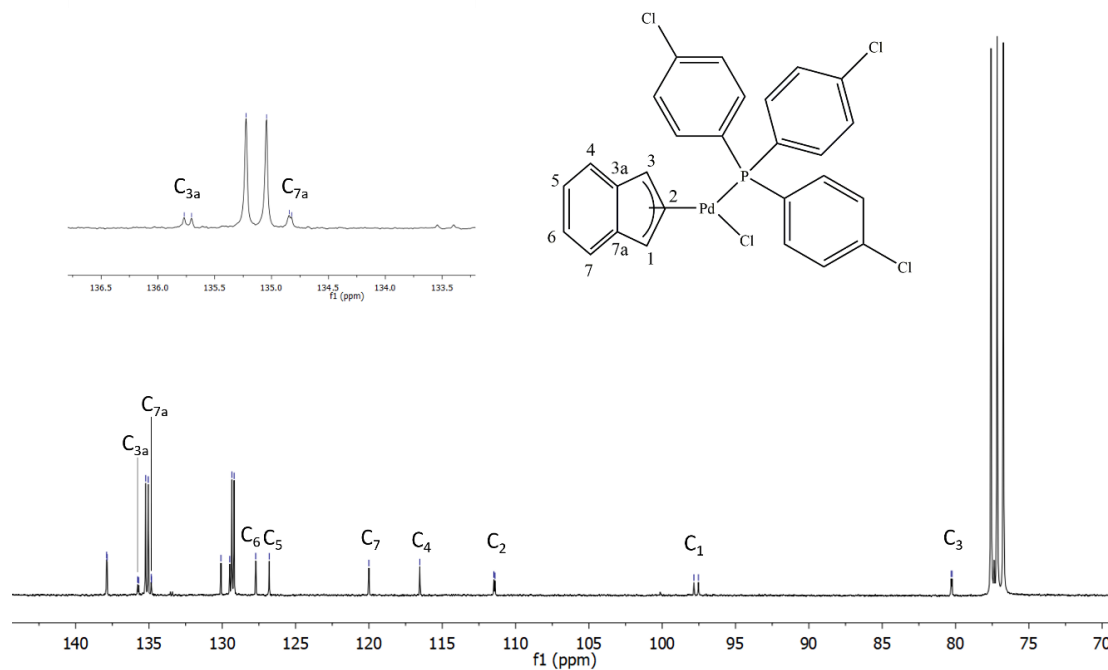


Figura 27 Spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Indenile})(\text{P}(\text{p-Cl-Ph})_3)]$ in CDCl_3 a 298K

Tra questi sono particolarmente importanti i due carboni quaternari 7a e 3a, quelli cioè di giunzione tra i due anelli a 5 e 6 termini. Dalla differenza tra il loro *chemical shift* medio e il *chemical shift* degli stessi carboni del sodio indenile, (preso convenzionalmente a 130.7 ppm) è possibile avere un'idea della vera apticità del frammento indenilico nel complesso. (vedi introduzione paragrafo 1.3.3). In tabella 1, sono riportati i valori di δC_{3a} e δC_{7a} , nonché la differenza (Δ) di cui sopra per tutti i complessi neutri sintetizzati, per i quali è stato possibile individuarli inequivocabilmente.

Tabella 1 Valori di Δ per i complessi neutri sintetizzati

Fosfina	complesso	δC_{7a}	δC_{3a}	Δ
PPh_3	2a	136.2	135.2	4.9
$\text{P}(\text{p-Cl-Ph})_3$	2b	135.7	134.8	2.1
$\text{P}(\text{P-F-Ph})_3$	2c	135.6	134.7	2.1
$\text{P}(\text{p-CF}_3\text{-Ph})_3$	2d	135.6	13.8	4.5
$\text{P}(\text{p-OMe-Ph})_3$	2e	136.1	135.1	2.1
$\text{P}(\text{2-pyridyl})(\text{Ph})_2$	2f	134.9	134.1	3.9
$\text{P}(\text{2-furyl})_3$	2g	136.2	135.2	2.1

Come si può constatare, in tutti i casi i valori Δ sono molto piccoli, fatto questo che indica che in tutti i complessi neutri sintetizzati i residui indenili sono legati al centro metallico di palladio con un'aplicità intermedia tra 3 e 5. A titolo di paragone, il valore riportato per il complesso puramente η^5 -(Ind)₂Fe è ≈ -42 ppm, e per il complesso puramente η^3 -(Ind)Ir(PMe₃)₃ è $\approx +28$ ppm.^[27a,b]

2.2 Sintesi di complessi indenilici cationici di Pd(II) coordinanti fosfine monodentate

La sintesi dei composti indenilici cationici, contenenti come leganti di supporto due fosfine monodentate, è stata messa a punto in questo lavoro di tesi adottando una strategia che non prevede l'uso di sali d'argento come agenti dealogenanti. Questo rappresenta sicuramente un vantaggio considerato l'elevato costo di questi ultimi, nonché la loro igroscopicità che li rende sovente poco maneggevoli. Non trascurabile anche il fatto che, proponendoci di utilizzare i composti di palladio in ambiente biologico come agenti antitumorali, approcci sintetici che considerassero l'impiego di reattivi di argento, richiederebbero controlli particolarmente accurati sulla purezza dei prodotti finali per evitare che eventuali tracce di questo metallo possano interferire nella valutazione della loro attività.

Va ricordato a questo proposito, che i sali di argento vengono utilizzati precedentemente, perché in grado di garantire un'esaustiva rimozione del cloruro prima dell'introduzione del legante fosfinico. Senza prendere questa specifica precauzione abbiamo potuto appurare, mediante una serie di prove preliminari, che per tutte le fosfine testate si innescava una reazione parassita che provocava simultaneamente la produzione della specie dimerica $[(\mu, \eta^3\text{-Ind})(\mu\text{-Cl})\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2]$, già segnalata nel precedente paragrafo, oltre che di $[(\text{Pd}(\text{PR}_3)_2(\text{Cl})_2)]$ e bisindene. Ciò accade perché dopo l'entrata della prima fosfina con formazione della specie neutra $[(\text{Ind})\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Cl}]$, ne può entrare una seconda non rimuovendo il cloruro ma facendo assumere al residuo indenilico l'aplicità η^1 e generando perciò il complesso $[(\eta^1\text{-Ind})\text{Pd}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}]$. Due di queste molecole possono poi scambiarsi i leganti generando $[(\text{Pd}(\text{PR}_3)_2(\text{Cl})_2)]$ e $[(\eta^1\text{-Ind})_2\text{Pd}(\text{PR}_3)_2]$. Quest'ultimo complesso, mediante un processo di eliminazione riduttiva produce il bisindene liberando contestualmente la specie insatura di palladio(0) $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_2]$; il succitato dimero di

palladio(I) si genera infine per reazione tra tale specie insatura e il complesso $[(\text{Ind})\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{Cl}]$ ancora presente in soluzione (figura 28).

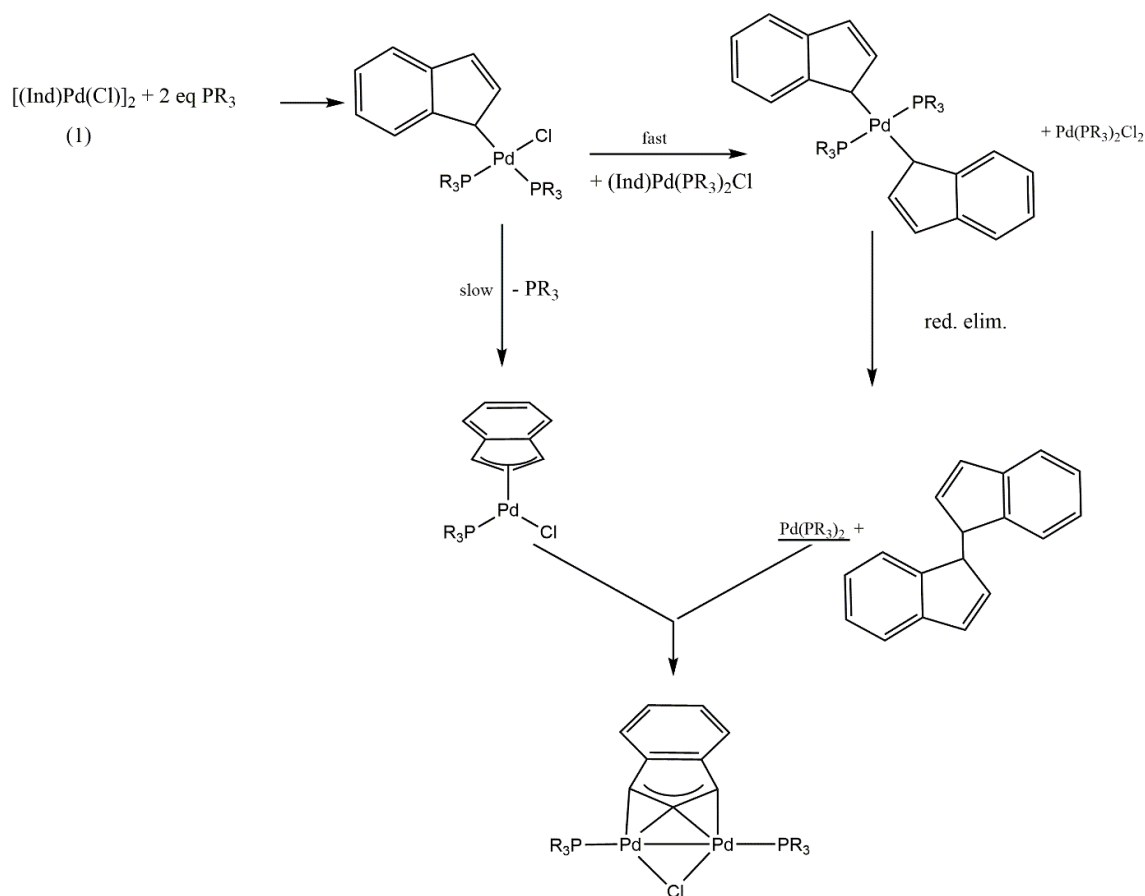


Figura 28 Schema di formazione del sottoprodotto dimero di Pd(I)

Per evitare che questo accada, senza dover ricorrere ai dealogenanti di argento, è risultata efficace la seguente procedura sintetica. Dopo aver preparato i complessi neutri monofosfinici, seconda la metodica descritta nel paragrafo precedente, prima di introdurre il secondo equivalente di fosfina, si è aggiunto del sodio perclorato sciolto in una miscela 3:1 di diclorometano-metanolo. In questo modo si sono create le condizioni perché, alla successiva aggiunta della fosfina, precipiti velocemente sodio cloruro, anziché innescarsi il percorso parassita descritto nello schema in figura 28. Con questa modalità è stato possibile ottenere i complessi indenilici di palladio, con tutte le fosfine elencate nello schema in figura 29. Tra queste sorprendentemente rientra anche XPhos, nonostante il notevole ingombro sterico facesse presagire l'impossibilità che due molecole di questa fosfina potessero entrare contemporaneamente nella sfera di coordinazione del palladio-indenile. Purtroppo invece non hanno sortito esito positivo i tentativi di preparare i

complessi $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{P}(\text{p-CF}_3\text{-Ph})_3)_2]\text{ClO}_4$ e $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{PTA})_2]\text{ClO}_4$, osservando in questi casi un'estensiva decomposizione con formazione di palladio metallico.

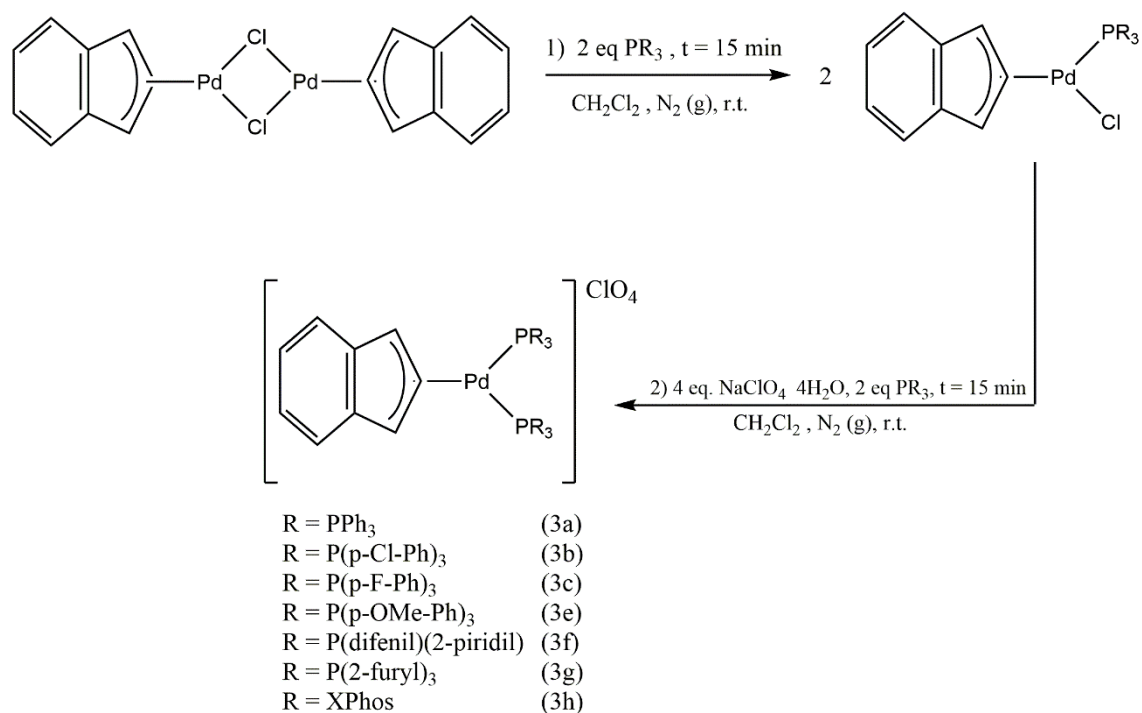


Figura 29 Schema di sintesi dei complessi cationici di Pd(II)

Dopo la separazione del cloruro di sodio precipitato, tutti complessi finali, sono facilmente isolati come solidi dal color rosso-arancione, per aggiunta di etere dietilico. Essi risultano stabili in soluzione di solventi clorurati, e la loro identità può in prima istanza venire accertata analizzandone gli spettri NMR.

Tutti gli spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR dei complessi cationici sintetizzati mostrano la presenza di un solo picco risonante a *chemical shift* più bassi di qualche ppm, rispetto ai corrispondenti complessi neutri (figura 30).

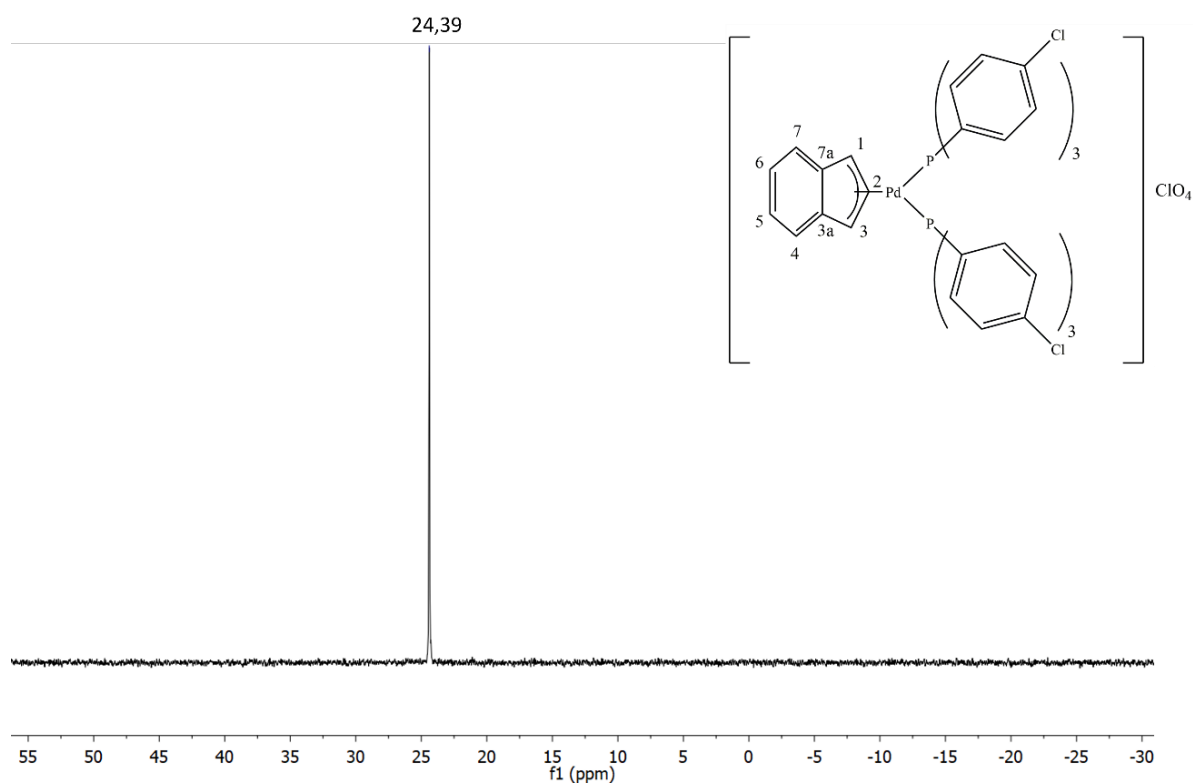


Figura 30 Spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{P}(p\text{-Cl-Ph})_3)_2]\text{ClO}_4$ in CDCl_3 a 298K

L'unica eccezione a questa tendenza riguarda il complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{P}(2\text{-furyl})_3)_2]\text{ClO}_4$ il cui segnale giace a -27.3 ppm, vale a dire ad oltre 1 ppm più in alto che quello del suo precursore neutro $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{P}(2\text{-furyl})_3)\text{Cl}]$ (figura 31).

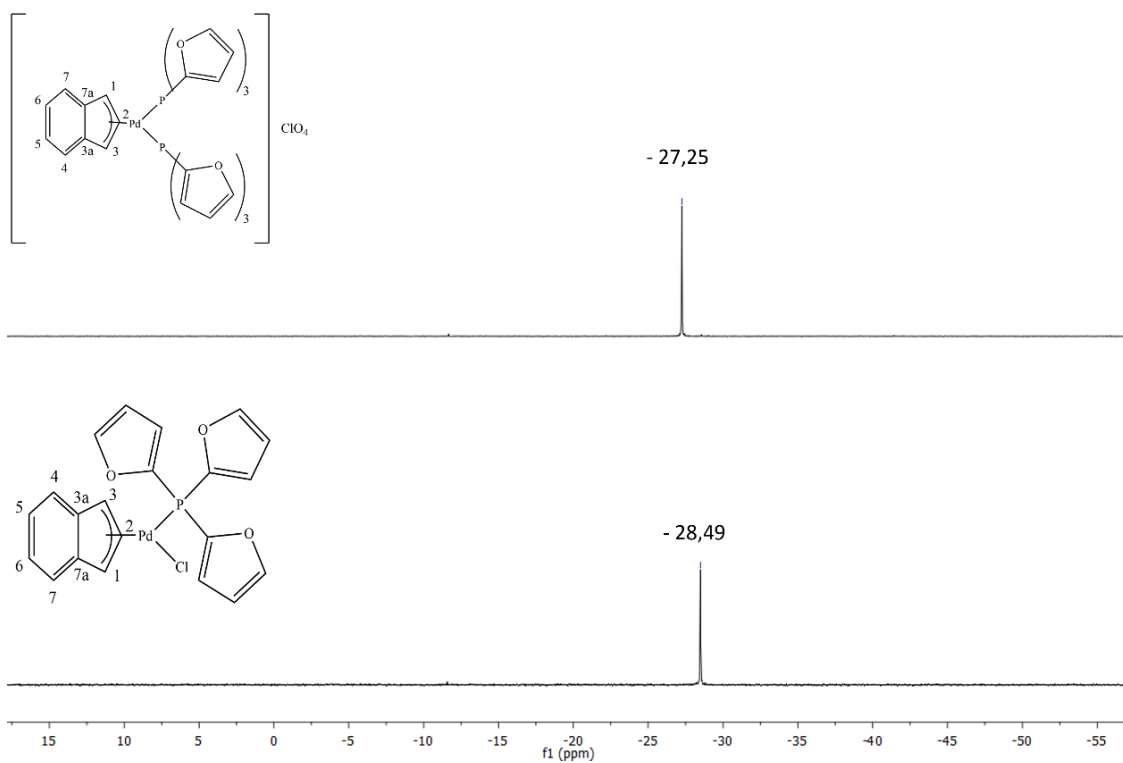


Figura 31 Confronto tra gli spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR dei complessi $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{P}(\text{2-furyl})_3)_2]\text{ClO}_4$ (sopra) e $\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{P}(\text{2-furyl})_3)\text{Cl}$ (sotto) in CDCl_3 a 298K

La coordinazione della seconda fosfina trova ancora più puntuale conferma, dall'osservazione degli spettri ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, in cui sono rintracciabili tutti i segnali previsti per questi leganti, anch'essi sensibilmente spostati rispetto ai corrispondenti dei complessi neutri (figura 32).

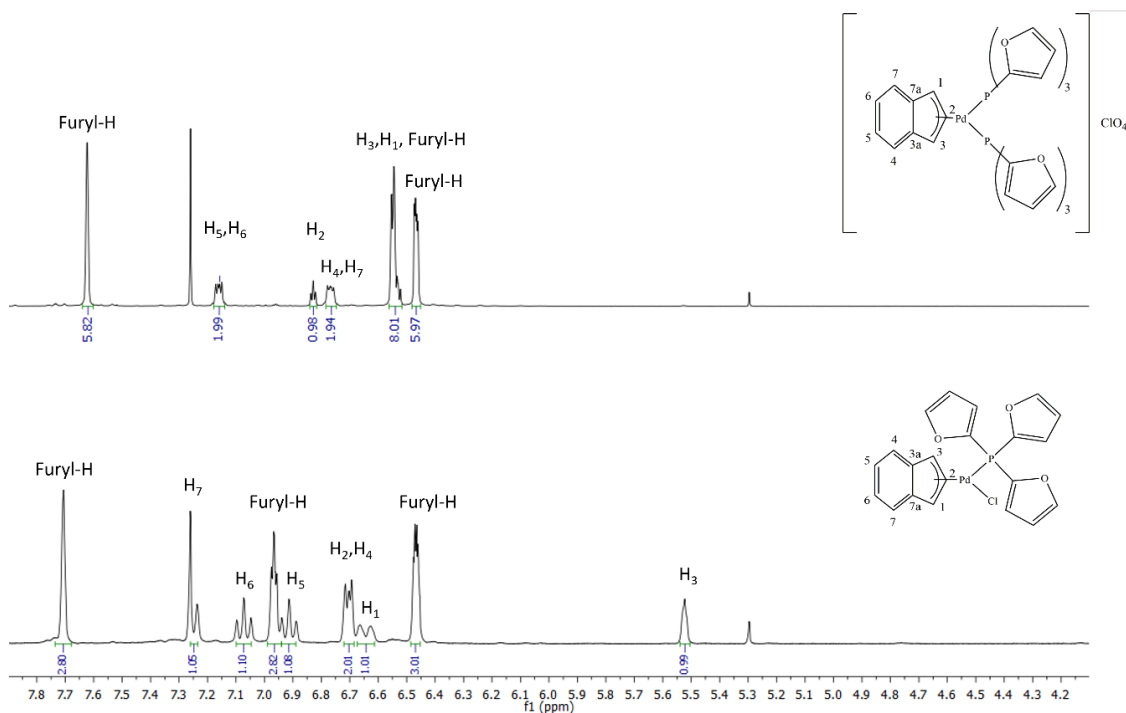


Figura 32 Confronto tra gli spettri ^1H NMR dei complessi $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{P}(2\text{-furyl})_3)_2]\text{ClO}_4$ e $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{P}(2\text{-furyl})_3)\text{Cl}]$ in CDCl_3 a 298K

Particolarmente importante a riguardo, è il fatto che le integrazioni delle aree dei picchi degli spettri protonici dimostrano che il rapporto tra fosfina e residuo allilico è ora 2:1, come appunto ci si attende per complessi del tipo $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{PR}_3)_2]\text{ClO}_4$.

Va detto che la presenza di due leganti spettatori identici determina nella molecola un piano di simmetria che risulta perpendicolare a quello principale di coordinazione e bisecante il frammento indenilico. In conseguenza di ciò il numero di segnali NMR diversi riferibile a quest'ultimo si abbassa da 7 a 4 negli spettri protonici e da 9 a 5 in quelli del carbonio. Negli spettri ^1H NMR, i segnali a campi più alti sono sempre quelli attribuibili ai protoni esterni dell'anello a 5 termini (etichettati come H_1/H_3), che assumono la forma di multipletti per l'accoppiamento simultaneo con i due fosfori, e il protone indenilico centrale H_2 . Il *chemical shift* di quest'ultimo si alza significativamente rispetto all'omologo segnale del precursore neutro, attestandosi in molti casi sopra i 7 ppm. (figura 36).

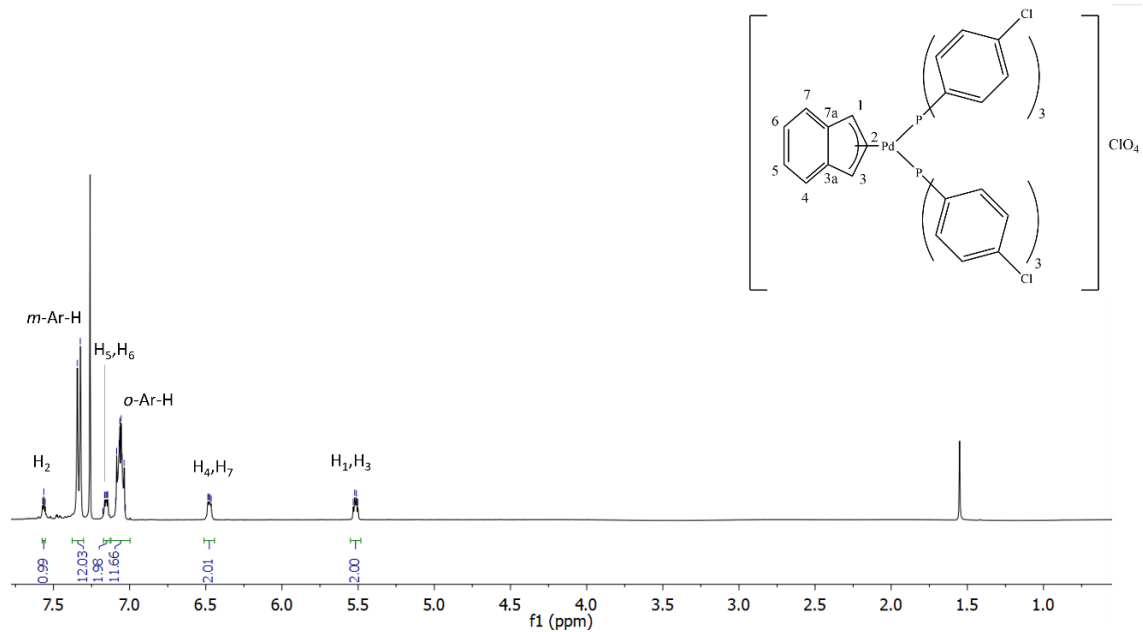


Figura 33 Spettro ^1H NMR del complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{P}(\text{p-Cl-Ph})_3)_2]\text{ClO}_4$ in CDCl_3 a 298K

Analogamente negli spettri $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, i carboni indenilici C_1/C_3 , sono sempre facilmente individuabili, perché situati ai campi più bassi (appena sotto 100 ppm), e aventi strutture di tripletti, in ragione dell'accoppiamento con i due fosfori dei leganti spettatori. Hanno forma di tripletti, seppure con una costante di accoppiamento più piccola, anche i carboni centrali C_2 , risonanti sotto i 120 ppm. (figura 34)

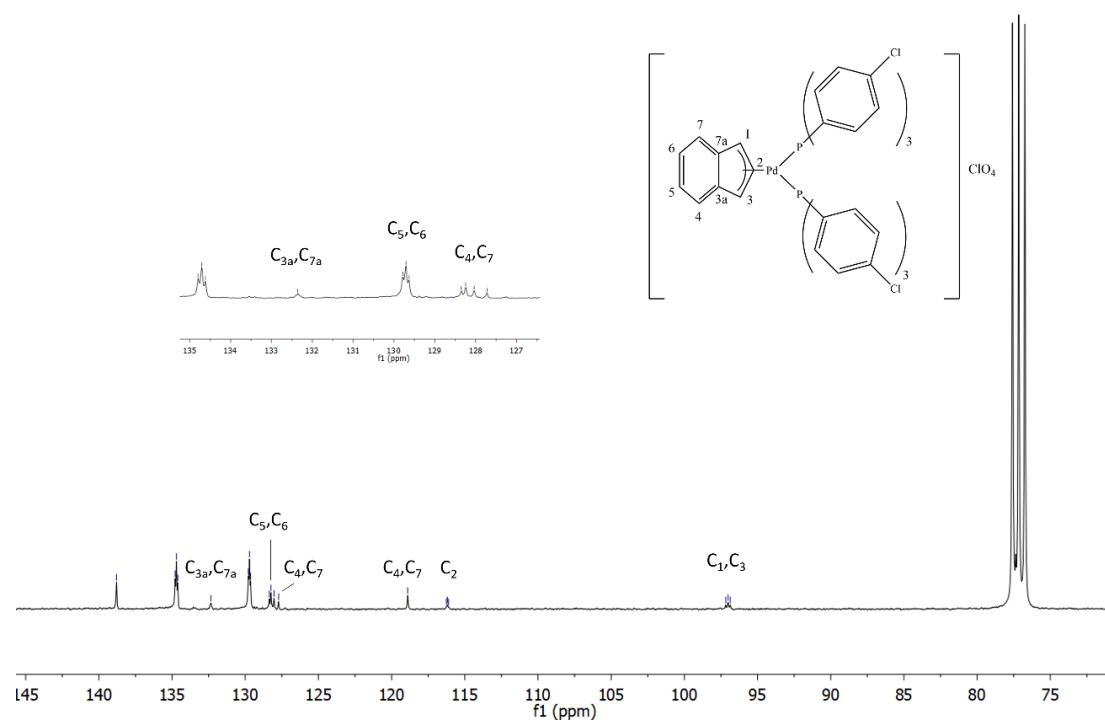


Figura 34 Spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 13 del complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{P}(\text{p-Cl-Ph})_3)_2]\text{ClO}_4$ in CDCl_3 a 298K

Infine, è stato importante localizzare i segnali dei carboni di congiunzione dei due anelli $\text{C}_{3a}/\text{C}_{7a}$, in questo caso anch'essi chimicamente e magneticamente equivalenti, perché dal valore del loro *chemical shift* si può, come descritto nel paragrafo precedente, desumere l'apicita con cui l'indenile si lega al centro metallico. Nella tabella a seguire sono riportati questi valori, unitamente alla differenza Δ tra essi e 130,7 (*chemical shift* dei carboni $\text{C}_{3a}/\text{C}_{7a}$ nel sodio-indenile)

Tabella 2 Valori di Δ per i complessi cationici recanti fosfine monodentate sintetizzati

Fosfina	complesso	$\delta\text{C}_{3a/7a}$	Δ
PPh_3	3a	132.1	1.5
$\text{P}(\text{p-Cl-Ph})_3$ *	3b	132.2	1.5
$\text{P}(\text{p-F-Ph})_3$	3c	132.3	1.6
$\text{P}(\text{p-OMe-Ph})_3$	3d	132.0	1.3
$\text{P}(\text{2-pyridyl})(\text{Ph})_2$	3e	-	-
$\text{P}(\text{2-furyl})_3$	3f	131.1	0.4
XPhos	3g	134.8/138.8	6.1

I valori di Δ molto vicini allo zero dimostrano che anche nel caso di questi complessi cationici, il residuo indenilico assume un'apicità intermedia tra η^3 e η^5 , non differenziandosi particolarmente in questo dai precursori neutri descritti nel paragrafo precedente.

Infine, il carattere cationico di questi complessi è indirettamente desumibile dalla presenza nei loro spettri IR, degli intensi picchi assegnabili al controione perclorato, la cui frequenza di *stretching* ν_{ClO} e *bending* δ_{ClO} cadono rispettivamente attorno 1080 e a 620 cm^{-1} (figura 35).

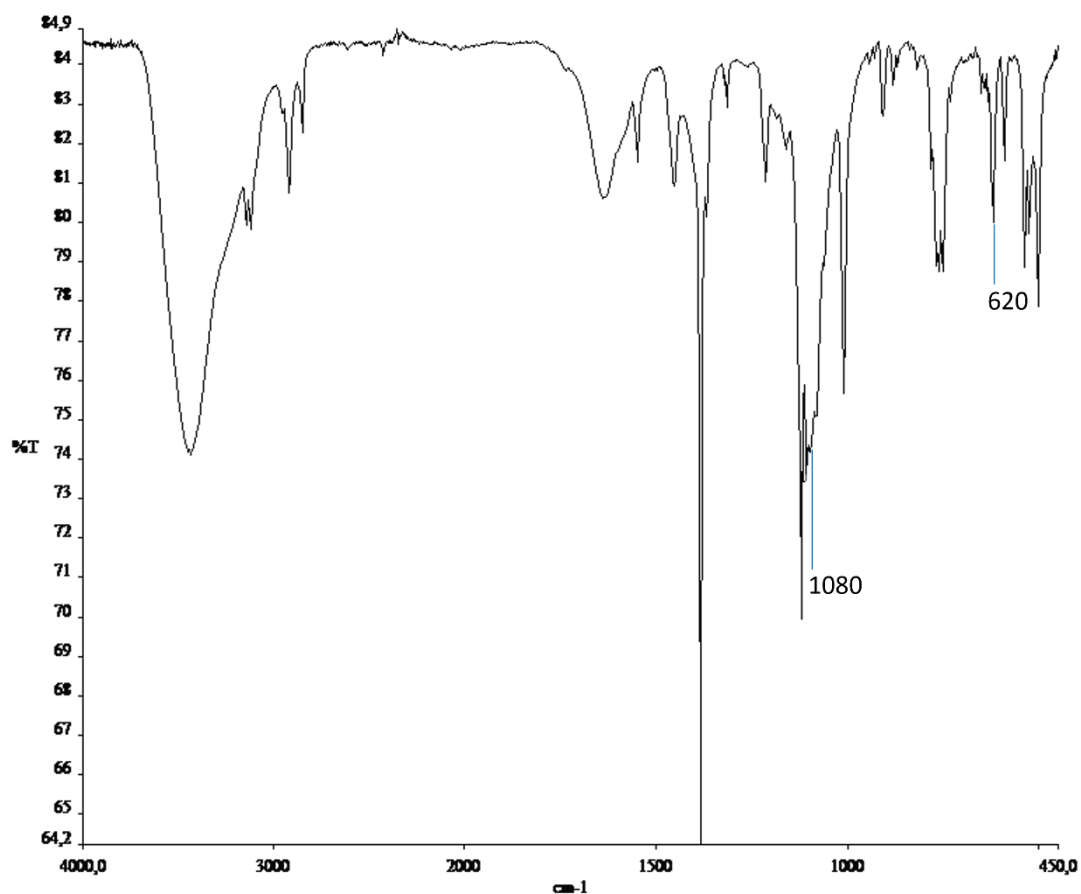


Figura 35 Spettro IR in KBr a r.t. per il complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{P}(\text{2-furyl})_3)_2]\text{ClO}_4$

2.3 Sintesi di complessi indenilici cationici di Pd(II) coordinanti fosfine bidentate

La sintesi dei composti indenilici cationici coordinanti come leganti di supporto fosfine bidentate messa a punto in questo lavoro prevede l'impiego di sali d'argento, ed in particolare è stato scelto l'argento triflato (AgOTf) come agente dealogenante.

L'impossibilità di adottare un strategia sintetica analoga a quella dei complessi con fosfine monodentate discende dall'impossibilità di procedere a step controllati, con la preliminare formazione della specie intermedia neutra [(Indenile)Pd(PR₃)(Cl)], la creazione delle condizioni dealogenanti (trattando l'intermedio con la soluzione di sodio perclorato in soluzione 3:1 di diclorometano : metanolo) ed infine l'aggiunta della seconda fosfina. Il problema nasce proprio dalla natura bidentata del legante che porta all'immediata formazione nel primo stadio della specie [(η¹-indenil)Pd(difosfina)(Cl)], che a sua volta disproporziona in [Pd(difosfina)(Cl)₂] e [(η¹-indenil)₂Pd(difosfina)]. La sorte di quest'ultimo è quella di eliminare bis-indene e generare contestualmente la specie di palladio(0) insatura [Pd(difosfina)], che in questo contesto decompone per dare palladio metallico. Sono questi gli esiti di alcune prove preliminari condotte in assenza di sodio perclorato come agente declorurante o anche aggiungendolo prima o contemporaneamente alla difenilfosfina. L'utilizzo di un declorurante d'argento diventa perciò l'unica opzione praticabile, perché rimuovendo da subito il cloruro dal centro metallico, impedisce l'innesco del percorso decompositivo sopra descritto. L'impiego dell'AgOTf, si è rivelato a questo proposito quanto mai adatto, perché oltre ad essere leggermente meno igroscopico e quindi più facilmente maneggevole e dosabile di altri sali dello stesso metallo, ha un anione coordinante abbastanza efficiente e può quindi stabilizzare meglio la specie intermedia [(Indenil)Pd(OTf)]₂, in attesa della successiva introduzione della difosfina.

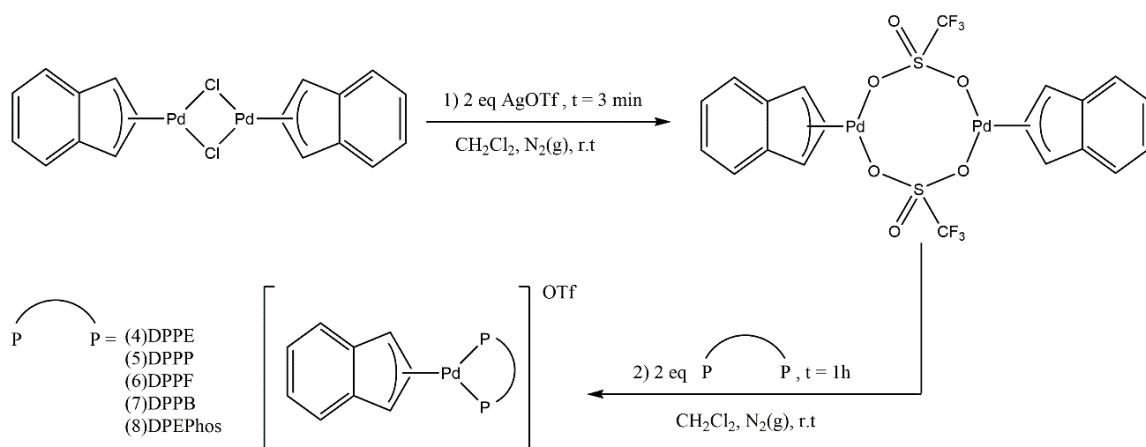


Figura 36 Schema di sintesi dei complessi cationici di Pd(II) recanti fosfine bidentate

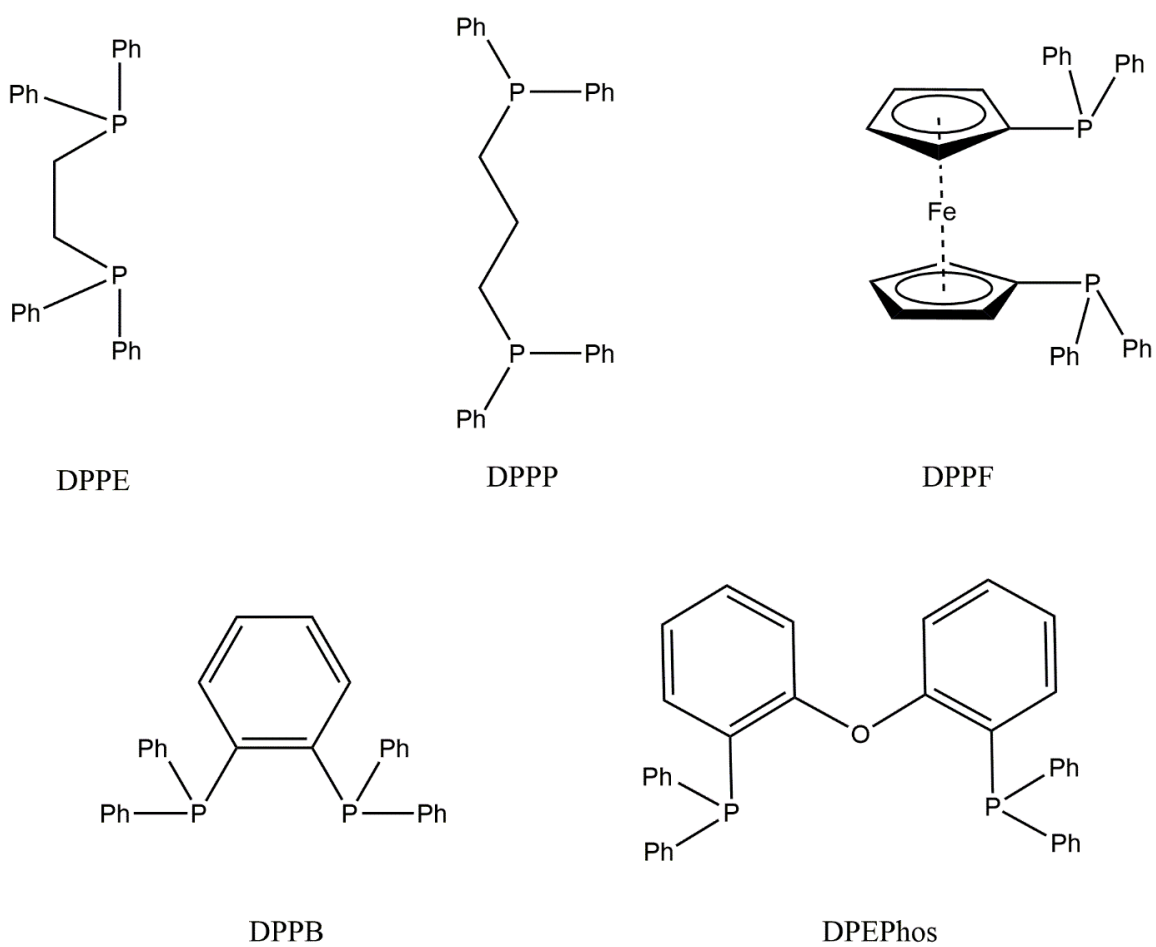


Figura 37 Formule di struttura delle fosfine bidentate impiegate

Va opportunamente segnalato che all'aggiunta della difosfina alla soluzione è possibile osservare un repentino cambiamento di colore dal marrone al rosso scuro, indicativo di una reazione quasi immediata, in cui la difosfina entra nella sfera di coordinazione del palladio, scalzando il labile legante triflato. I complessi finali sono stati poi facilmente isolati dalla miscela di reazione mediante filtrazione per allontanare l'argento cloruro ed inducendone la precipitazione con etere dietilico. Presentano in tutti i casi una colorazione arancione intensa o rosso e sono stabili allo stato solido e in soluzione tanto di solventi clorurati che di dimetilsolfossido.

Un primo importante indizio sulla natura dei prodotti ottenuti è desumibile dai loro spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, che mostrano in tutti i casi la presenza di un solo picco, spostato di alcune decine di ppm più in alto di quello registrato per la corrispondente fosfina libera.

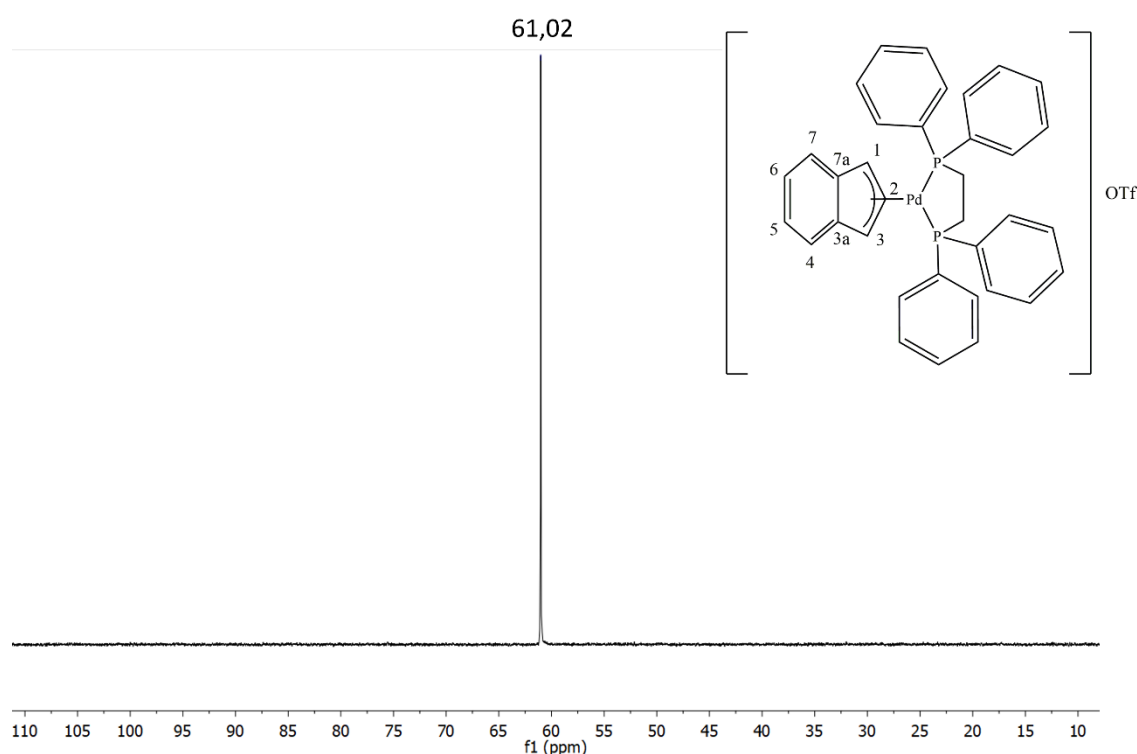


Figura 38 Spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPPE})]\text{OTf}$ in CDCl_3 a 298K

L'unicità delle specie ottenute è anche attestata dagli spettri ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, in ciascuno dei quali è rinvenibile un unico set completo di segnali. Tra questi vanno annoverati quelli riconducibili al legante difosfinico e comprendenti oltre che i gruppi

fenilici, presenti in tutti i casi, quelli del gruppo etilenico per il complesso con la dppe, quelli del gruppo propilenico per il complesso con la dppp, e quelli degli anelli ciclopentadienilici per il complesso con la dppf.

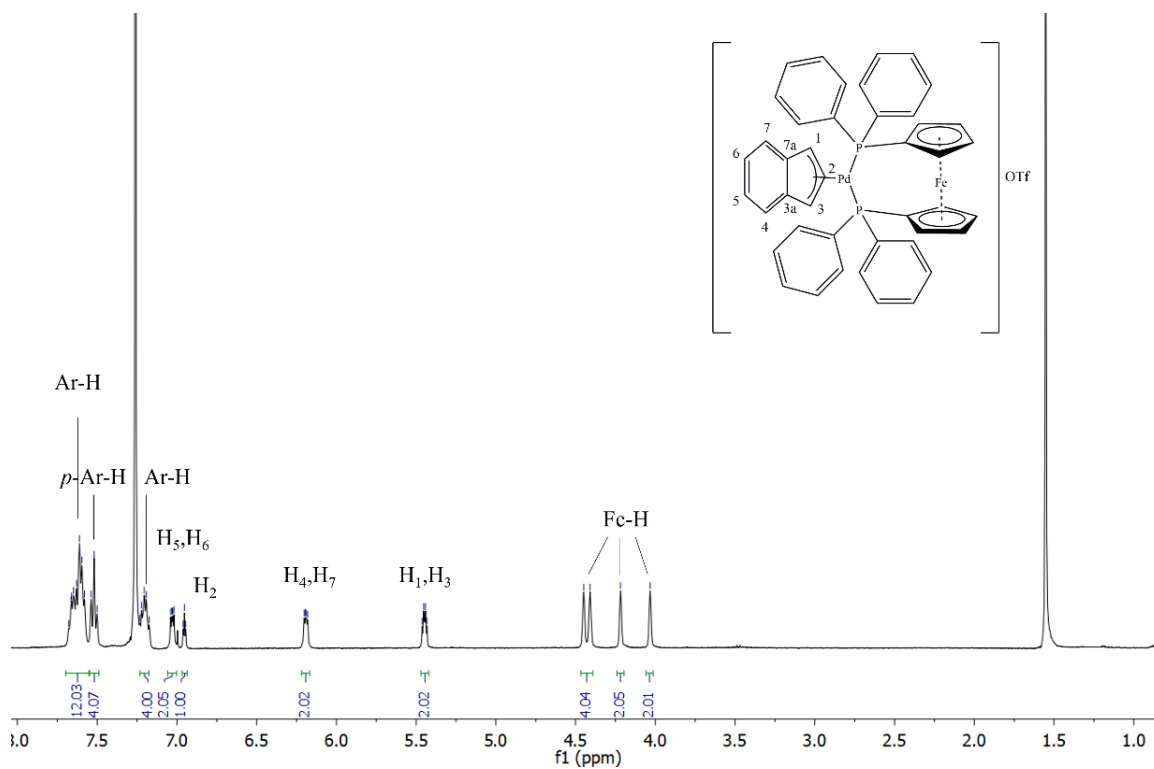


Figura 39 Spettro ^1H NMR del complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPPF})]\text{OTf}$ in CDCl_3 a 298K

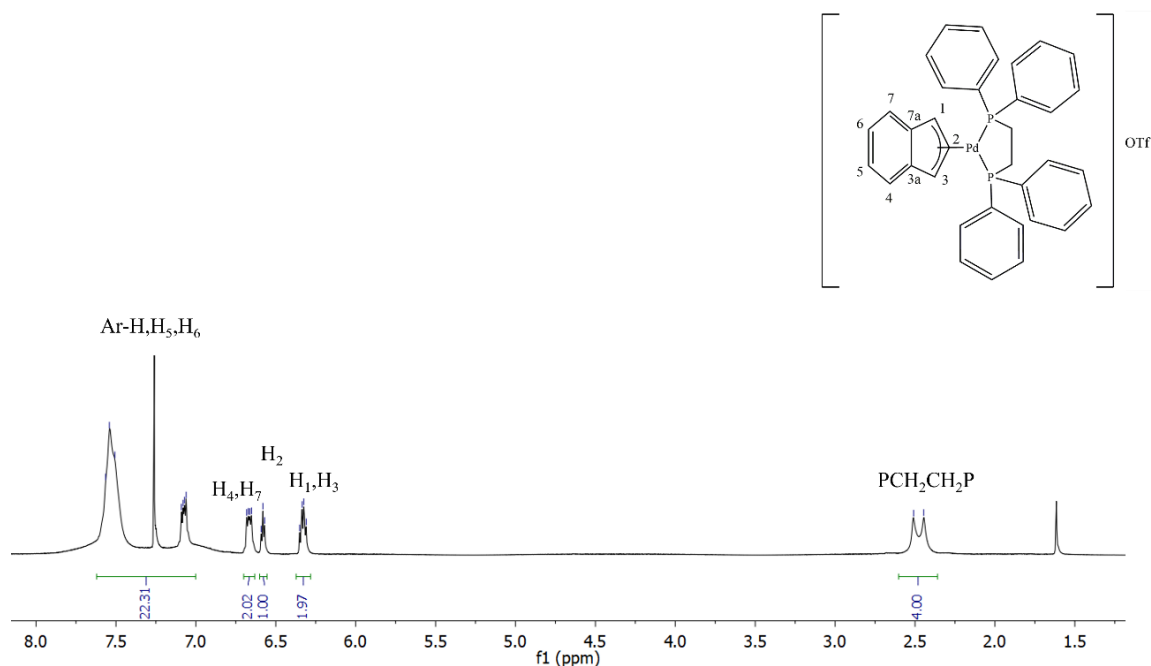


Figura 40 Spettro ^1H NMR del complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPPE})]\text{OTf}$ in CDCl_3 a 298K

Altrettanto chiara è l'individuazione dei segnali ascrivibili al frammento indenilico. Tra questi quelli dei protoni H_1/H_3 e dei corrispondenti carboni C_1/C_3 sono caratterizzati dall'accoppiamento con i fosfori del legante bidentato (e questa è un'ulteriore prova della coordinazione di quest'ultimo) e cadono rispettivamente attorno tra 5.5 e 6.4 ppm e tra 88.0 e 95.0 ppm. Negli spettri protonici sono individuabili anche gli altri 3 segnali indenilici (H_2 , H_4/H_7 e H_5/H_6) quando essi non risultano sovrapposti a quelli degli anelli aromatici, anche se in taluni casi la loro presenza è comunque indirettamente confermata dall'integrazione dei picchi. Analogamente negli spettri del carbonio sono ritracciabili i picchi del carbonio C_2 (a circa 110 ppm) oltre che dei carboni C_4/C_7 , C_5/C_6 nonché di quelli quaternari $\text{C}_{3a}/\text{C}_{7a}$.

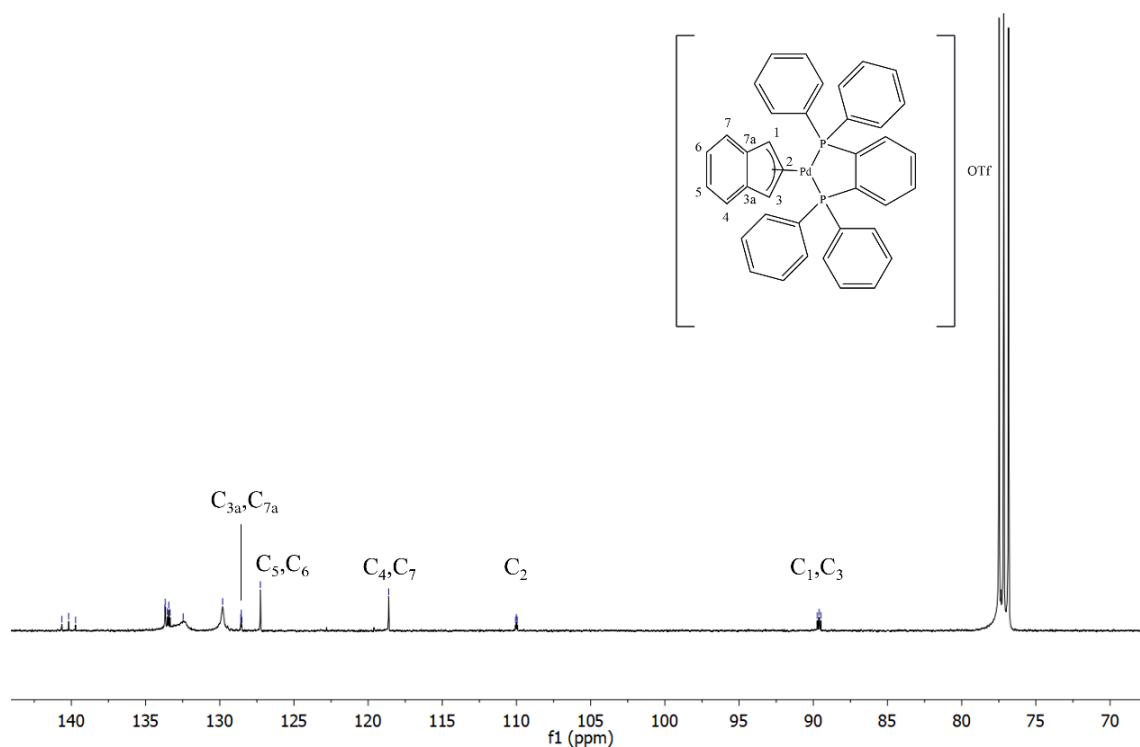


Figura 41 Spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 13 del complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPPB})]\text{OTf}$ in CDCl_3 a 298K

Il posizionamento di questi ultimi, come già sottolineato a più riprese, è in grado di darci importanti ragguagli circa l'aplicità del frammento indenilico; dai valori di Δ riportati in Tabella 3, prossimi allo 0 per tutti i complessi in questione, si desume che anche in questo caso l'aplicità del residuo indenilico si assesti in una posizione intermedia tra 3 e 5, e quindi anche in questo caso i due carboni di giunzione $\text{C}_{3a}/\text{C}_{7a}$ risultano interessati, seppur parzialmente, al legame con il centro metallico.

Tabella 3 Valori di Δ per i complessi cationici recanti fosfine bidentate sintetizzati

Fosfina	complesso	δC_{3a-7a}	Δ
DPPE	4	128.9	-1.8
DPPP	5	129.8	-0.9
DPPF	6	130.5	-0.2
DPPB	7	128.6	-2.1
<u>DPEPhos</u>	8	-	-

Infine, il carattere monocationico dei complessi è indirettamente confermato dalla presenza in tutti i loro spettri $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR di un unico picco, localizzato attorno a -80ppm, e attribuibile all'anione triflato.

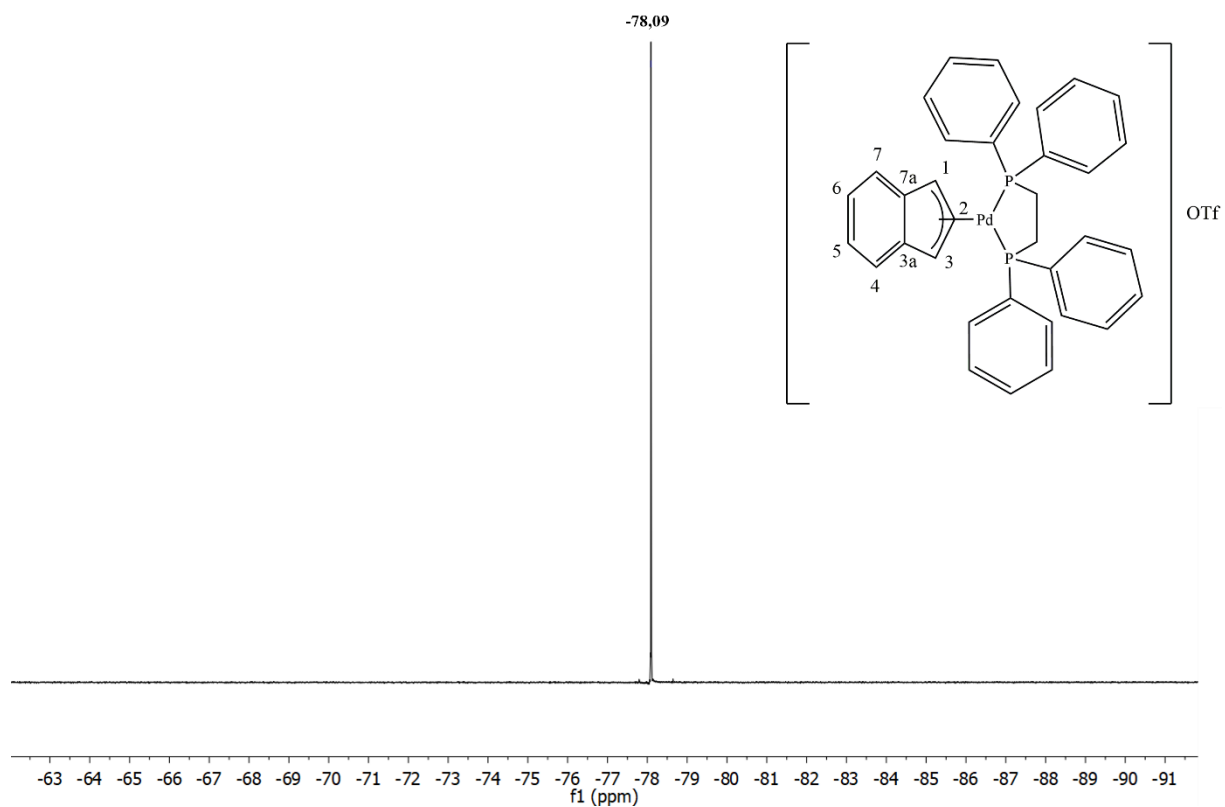


Figura 42 Spettro $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR per il complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPPE})]\text{OTf}$ in CDCl_3 a 298K

Dei complessi $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPPE})]\text{OTf}$ e $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPPF})]\text{OTf}$, è stato possibile ottenere dei cristalli adatti all'analisi diffrattometrica ai raggi X, da cui sono state ricavate le due strutture riportate in figura 42 e 43.

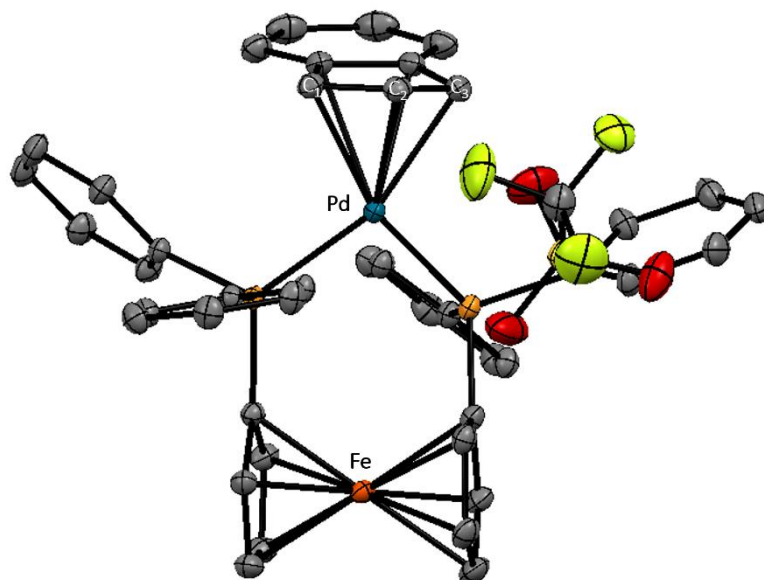


Figura 43. Struttura XRD del complesso [Pd(DPPF)(Indenile)]OTf

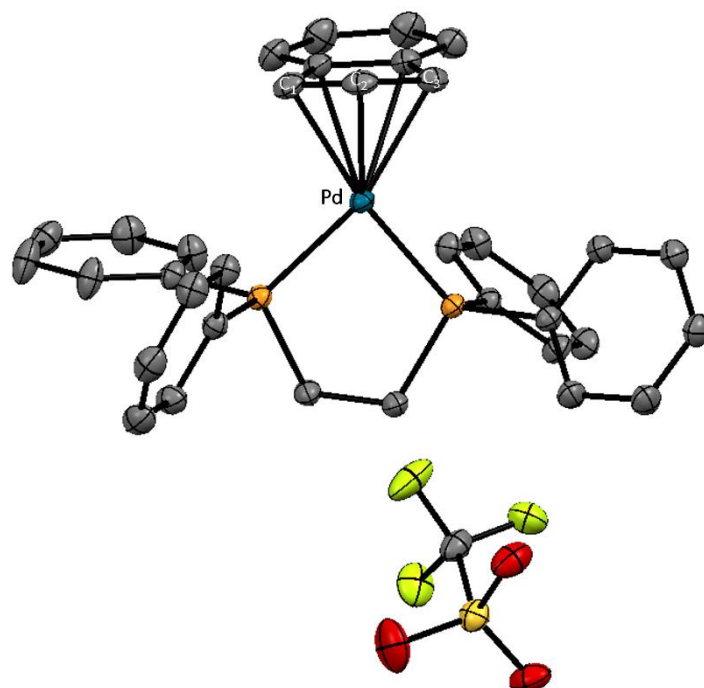


Figura 44. Struttura XRD del complesso [Pd(DPPE)(Indenile)]OTf

2.4 Studi cinetici

A fronte di una consolidata conoscenza sull'attitudine della funzione organometallica Pd(η^3 -allile) a subire attacco nucleofilo, cui anche il gruppo di ricerca presso cui è stato svolto il presente lavoro di tesi ha contribuito [29,30] nessuna informazione è attualmente disponibile in letteratura circa la stessa reattività del frammento Pd-indenilico. Uno studio su tale sistema potrebbe rivelarsi utile per definire una strategia sintetica per funzionalizzare i derivati indenilici similmente a quanto viene fatto con quelli allilici mediante i *cross-coupling* o etero *cross-coupling* di Tsusj-Trost o anche per meglio individuare quali potrebbero essere i siti di attacco su complessi palladio-indenilici utilizzati in ambito biologico come *metallo drugs*.

La varietà dei complessi indenilici preparati dovrebbe in particolare aiutarci a comprendere e quantificare come la natura dei leganti spettatori fosfinici, monodentati o bidentati, dotati di sostituenti elettron-attrattori o -donatori, con maggior o minor ingombro sterico, influisca sulla reattività di attacco nucleofilo.

Una reazione presa a modello sui substrati di palladio-allile per determinarne la sensibilità all'attacco nucleofilo è quella di amminazione. È stato a questo riguardo ampiamente dimostrato che, in assenza di simultanea coordinazione sul centro metallico con sostituzione del legante spettatore, l'ammina porta il suo attacco su un carbonio allilico terminale, (attacco *exo*) seguendo una legge cinetica complessivamente del 2° ordine, con una dipendenza del primo ordine sia dalla concentrazione del substrato metallico che dell'ammina (figura 16).

Una serie di test preliminari sono stati pertanto condotti e monitorati mediante spettroscopia NMR su tutti i complessi indenilici sintetizzati, al fine di verificare in prima battuta, se essi, a fronte di un'apicita' significativamente diversa del frammento indenilico, (abbiamo visto essere in tutti i casi intermedia tra 3 e 5), rispetto a quello allilico (in questo contesto sempre η^3), fossero in grado di subire comunque reazione di amminazione da parte di un substrato particolarmente reattivo come la piperidina, poco ingombrata e decisamente basica.

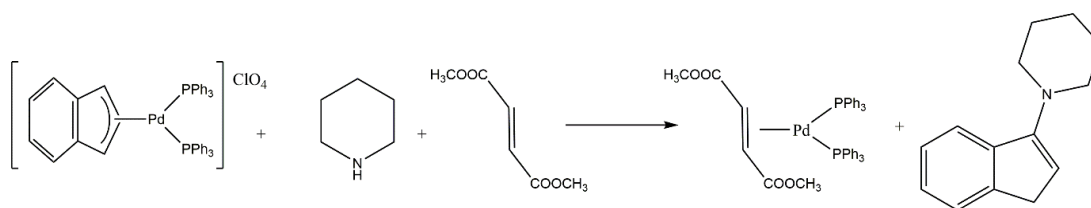


Figura 45 Schema di reazione per il complesso $[Pd(\text{Indenile})(PPh_3)_2]ClO_4$

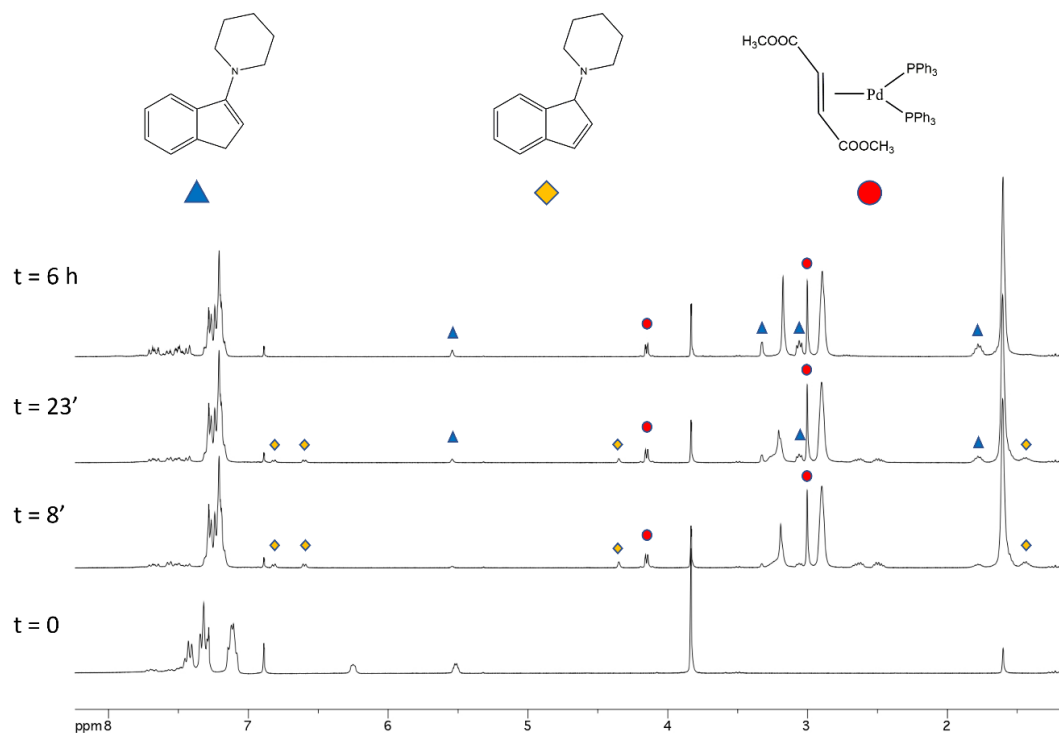


Figura 46 Spettri 1H NMR registrati a diversi tempi per il complesso $[Pd(\text{Indenile})(PPh_3)_2]ClO_4$

Nel dettaglio la reazione globale studiata, (figura 47), prevede l'impiego di un eccesso di nucleofilo e la presenza di un'olefina coordinante per stabilizzare il complesso finale di Pd(0) prodotto. Il primo step è anche quello cineticamente determinante, e prevede l'attacco del nucleofilo impiegato, nel nostro caso piperidina, al carbonio 1 del frammento indenilico. Ciò comporta un cambio di aplicità dell'indenile, che da valori intermedi η^3 - η^5 passa a η^2 , coordinando via π , e una conseguente riduzione del centro metallico dallo stato di ossidazione +2 a +0. L'intermedio di Pd(0) ottenuto reagisce con l'eccesso di piperidina presente in soluzione che, fungendo da base, va a deprotonare l'azoto del pendaglio piridinico recante una carica positiva.

Si assiste infine alla sostituzione del labile legante η^2 - indenilico (non in grado di promuovere un'efficace π -retrodonazione palladio olefina, per la presenza del sostituente

azotato elettrondonatore), con il più efficiente dimetilfumarato, che è in grado di stabilizzare definitivamente il complesso metallico finale. Quest'ultimo accorgimento si rivela quanto mai opportuno per evitarne delle decomposizioni che potrebbero compromettere lo studio cinetico delle reazioni, soprattutto quando questo, come vedremo in seguito è condotto per via spettrofotometrica UV-Vis.

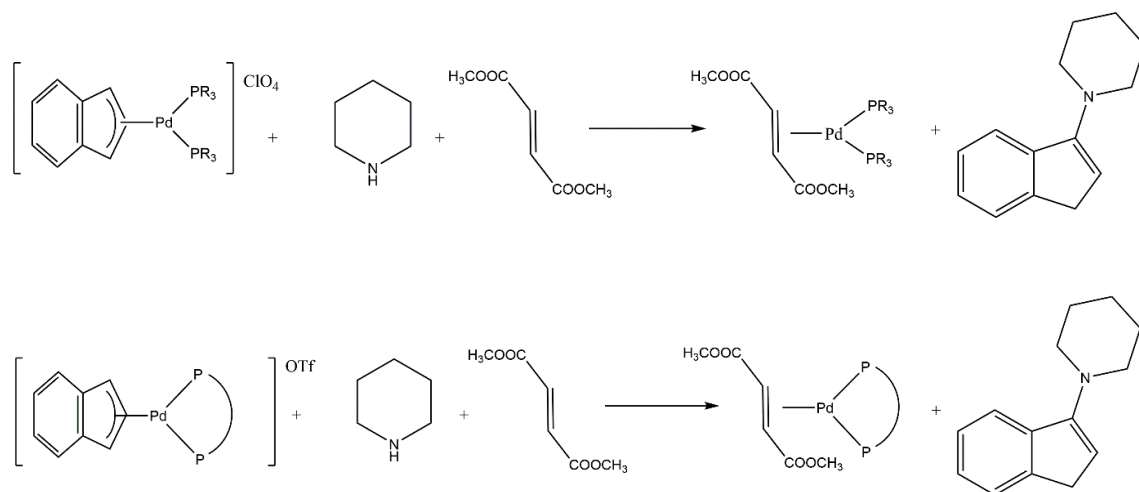


Figura 47 Schema di reazione per complessi di Pd(II) recanti fosfine monodentate (sopra) e bidentate (sotto).

È importante sottolineare in questo caso, al contrario delle reazioni precedentemente studiate e riguardanti i complessi allilici, il prodotto organico formatosi inizialmente 1-(1H-indenil-1-il)piperidina va incontro a isomerizzazione con il doppio legame inizialmente in posizione 1-2 che riarrangia in posizione 2-3 per dare il prodotto termodinamicamente più stabile 1-(1H-indenil-3-il)piperidina. Questa maggior stabilità è stata calcolata mediante calcoli DFT ed ammonta a 9.1 kcal/mol). Tale processo è probabilmente base catalizzato, con il catalizzatore basico in questo caso rappresentato dall'eccesso di piperidina con cui viene condotta la reazione. L' isomerizzazione tuttavia procede, nella stragrande maggioranza dei casi esaminati, molto più lentamente della reazione principale di amminazione indenilica del complesso di palladio.

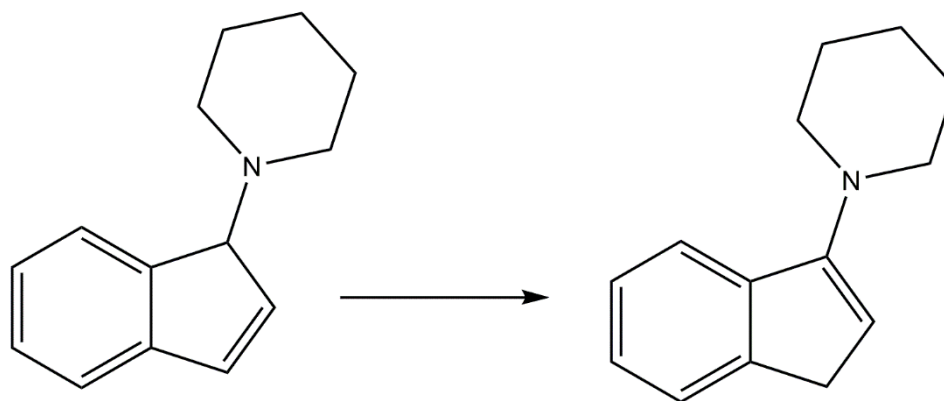


Figura 48 Isomerizzazione del prodotto organico 1-(1H-inden-3-il)piperidina

Vale la pena di sottolineare che l'identità del prodotto organico finale 1-(1H-inden-3-il)piperidina è desumibile oltre che dall'analisi dello spettro NMR e dal suo accordo con quello simulato, (cosa vera del resto pure per la specie intermedia 1-(1H-indenil-1-il)piperidina), anche dall'analisi GC-MS della miscela della reazione, dalla quale risulta che uno dei picchi preminenti, mostra uno spettro di massa nel quale è ben visibile il segnale del suo ione molecolare a 199.2 uma (figura 49).

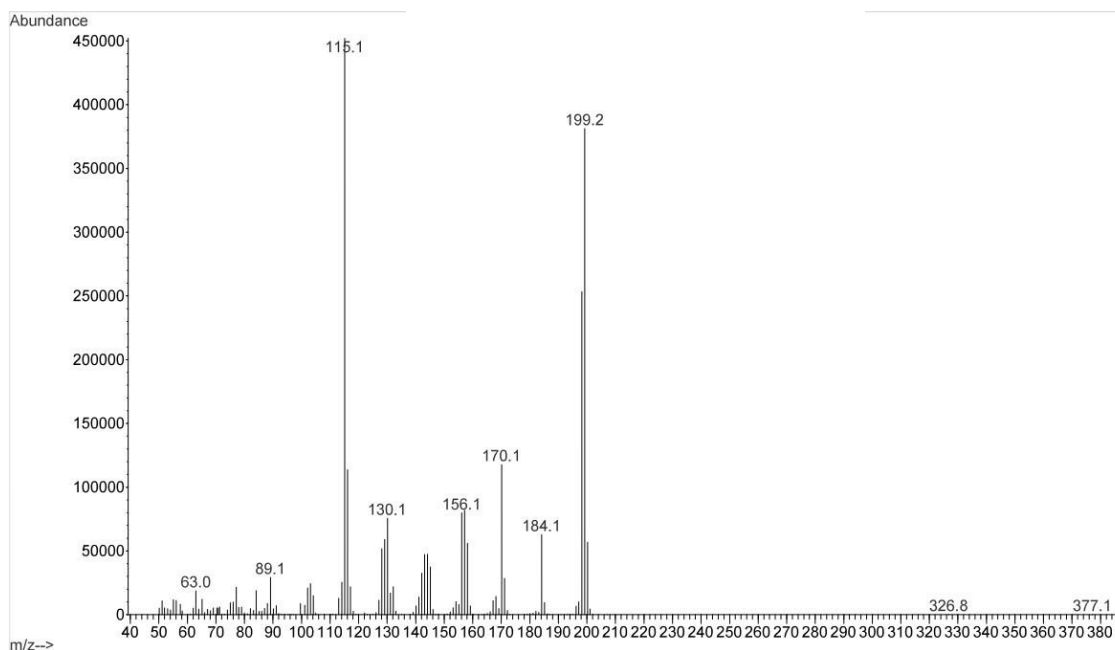


Figura 49 TIC dello spettro di massa registrato per l'analisi del prodotto organico di reazione 1-(1H-inden-3-il)piperidina

L'identità dei complessi finali di palladio(0) $[(PR_3)_2Pd(\eta^2-dmfu)]$, può invece essere inequivocabilmente accertata confrontando i segnali che appaiono negli spettri NMR delle miscele di reazione, con quelli di questo complesso isolato indipendentemente, preparandolo ad esempio per reazione di sostituzione del legante labile TMQ-Me, (8-(*tert*-butiltio)-2-metilchinolina) nel complesso $[(TMQ)Pd(\eta^2-dmfu)]$ con due molecole di fosfina.

Gli studi preliminari condotti monitorando gli spettri 1H NMR e $^{31}P\{^1H\}$ NMR delle miscele di reazione, oltre a darci un quadro completo circa gli esiti del processo, mettono anche in luce la differente reattività dei complessi palladio indenilici sintetizzati. In particolare si è potuto constatare che nelle condizioni operative adottate (reazione condotta a $T = 298K$ in $CDCl_3$, con una concentrazione del derivato di palladio indenile circa 10^{-2} molare con 5 volte in eccesso di piperidina ed in presenza 1.2 equivalenti di dimetilfumarato) gran parte dei complessi sembrano reagire quasi istantaneamente tanto che gli spettri registrati dopo pochi minuti dal mescolamento dei reagenti mostrano la sola presenza del complesso finale di palladio(0) $[(PR_3)_2Pd(\eta^2-dmfu)]$, e dell'isomero 1-(1H-indenil-1-il)piperidina, il quale poi, come già detto, riarrangia molto lentamente per dare l'isomero finale 1-(1H-indenil-3-il)piperidina. Le uniche eccezioni a questo andamento sono rappresentate dai complessi con alcune fosfine bidentate, e più precisamente $[Pd(Indenile)(DPPE)]OTf$, $[Pd(Indenile)(DPPP)]OTf$ e $[Pd(Indenile)(DPPB)]OTf$, le cui reazioni di amminazione con piperidina richiedono per ultimarsi da 5 a 12 ore.

A parte questi ultimi casi, che meriteranno come vedremo in seguito una trattazione separata, le velocità dei processi sembrano suggerirci, che la modalità migliore per poter eseguire un loro dettagliato studio cinetico, sia quello di avvalersi della spettrometria UV-Vis, molto più adatta a monitorare con precisione reazioni relativamente veloci.

Ogni singola reazione è stata pertanto inizialmente seguita monitorando la variazione di assorbanza lungo un ampio intervallo di lunghezze d'onda dello spettro di luce visibile, in modo da identificare quella che registrava la maggior escursione durante il decorso del processo. Si è potuto così osservare che tutti i complessi esaminati presentano un picco di assorbanza in un intervallo compreso tra 378 e 398 nm, corrispondente alla massima variazione di assorbanza osservabile durante la reazione. Inoltre in tutti i casi è evidente la presenza attorno a 350 nm di un punto isosbetico, fatto questo che sembra escludere la

presenza in quantità significative di specie intermedie, e che, presumibilmente, ciò che contribuisce a definire lo spettro della miscela di reazione sono il complesso iniziale $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{PR}_3)_2]\text{ClO}_4$ e quello finale $[(\text{PR}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-dmfu})]$ (forse in piccola misura anche l'indenil-piperidina che comunque è in rapporto rigorosamente 1:1 con il complesso di palladio (0))

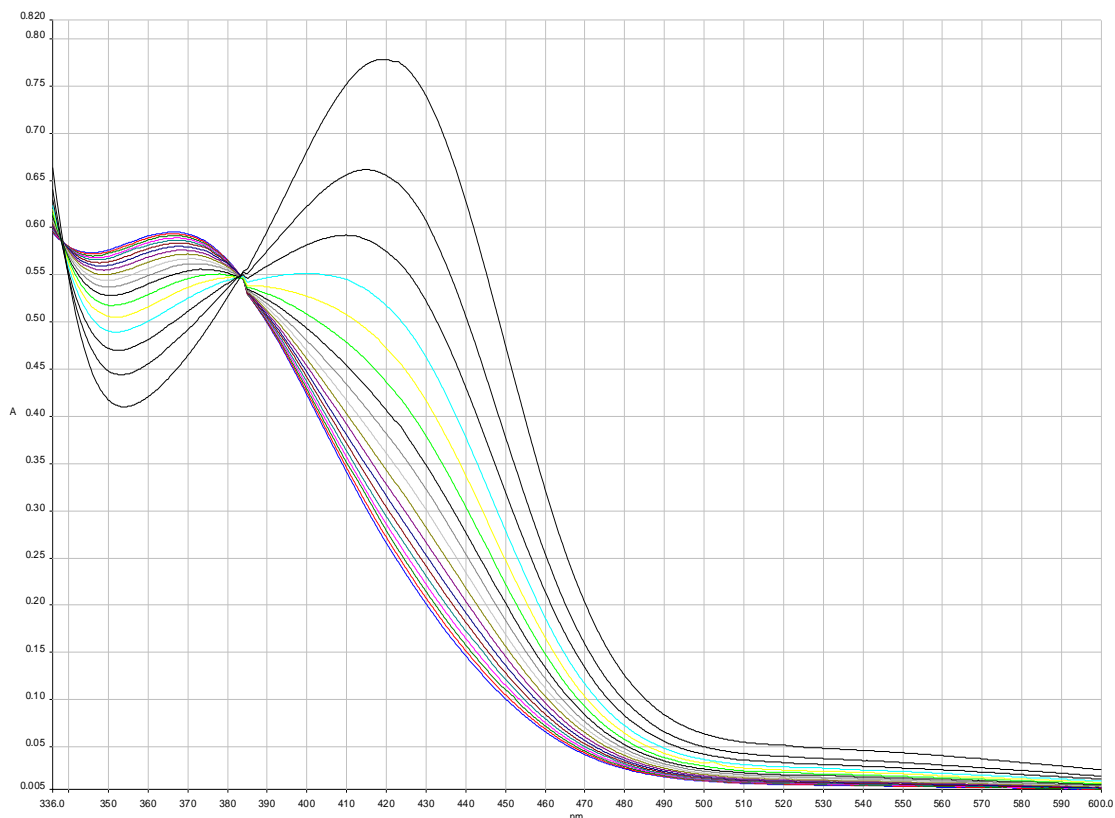


Figura 50 Sovrapposizione dei vari spettri registrati tramite spettroscopia UV-Vis per il complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{XPhos})_2]\text{OTf}$ in CHCl_3 a 298K

Definita caso per caso la lunghezza d'onda opportuna, si è proceduto ad una serie di prove condotte mantenendo la piperidina in eccesso di almeno 10 volte rispetto alla concentrazione di complesso. In questo modo la concentrazione di ammina potrà essere considerata costante durante tutto il decorso della reazione. In queste condizioni inoltre, i processi richiedono per ultimarsi al massimo qualche minuto, tempo durante il quale potrà essere trascurata la successiva reazione di isomerizzazione del prodotto organico da 1-(1H-indenil-1-il)piperidina a 1-(1H-indenil-3-il)piperidina.

Per ogni singola prova si è potuto così accertare che la variazione di assorbanza segue una legge di primo ordine del tipo:

$$A - A_{\infty} = (A - A_0)e^{-k_{obs}t}$$

Dove A_{∞} rappresenta l'assorbanza della miscela finale, A_0 di quella iniziale e k_{obs} è la costante cinetica del primo ordine. Questo tipo di responso sottintende una legge di velocità con dipendenza del primo ordine dalla concentrazione del complesso:

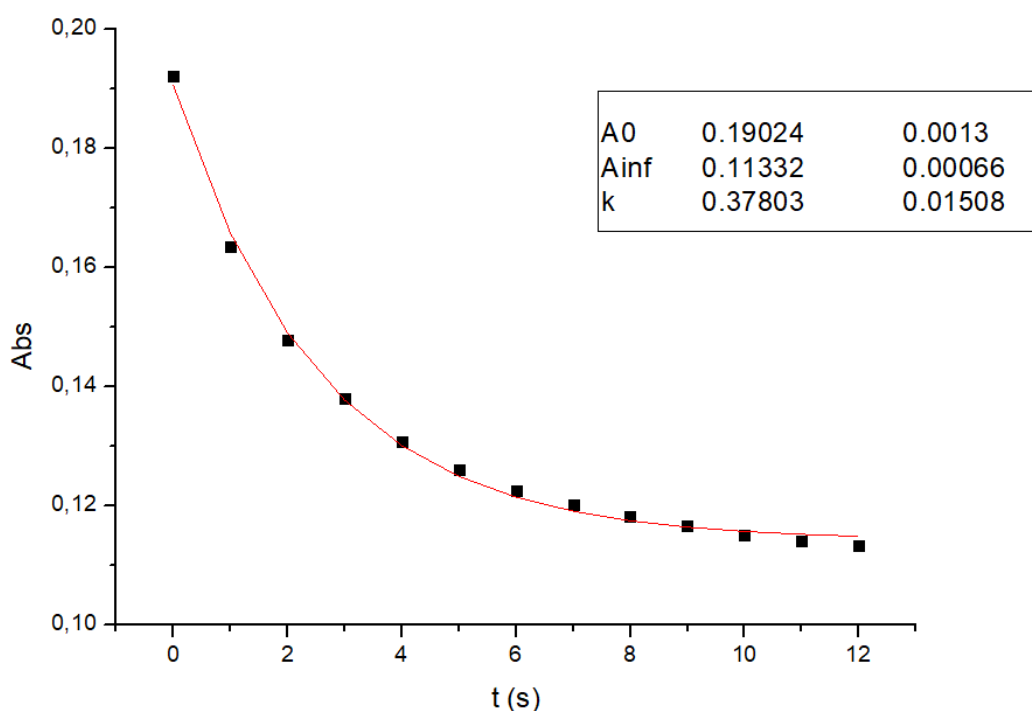


Figura 51 Regressione non lineare per la reazione di amminazione del complesso $[Pd(Indenile)(P(p-Cl-Ph)_3)_2]ClO_4$

$$-\frac{d[complesso]}{dt} = k_{obs}[complesso]$$

Per ricavare la dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione di ammina, è poi stata considerata la relazione che intercorre tra i valori di k_{obs} e quelli delle concentrazioni di ammina ad esso corrispondenti. Essa è risultata di tipo lineare, senza un'intercetta significativa.

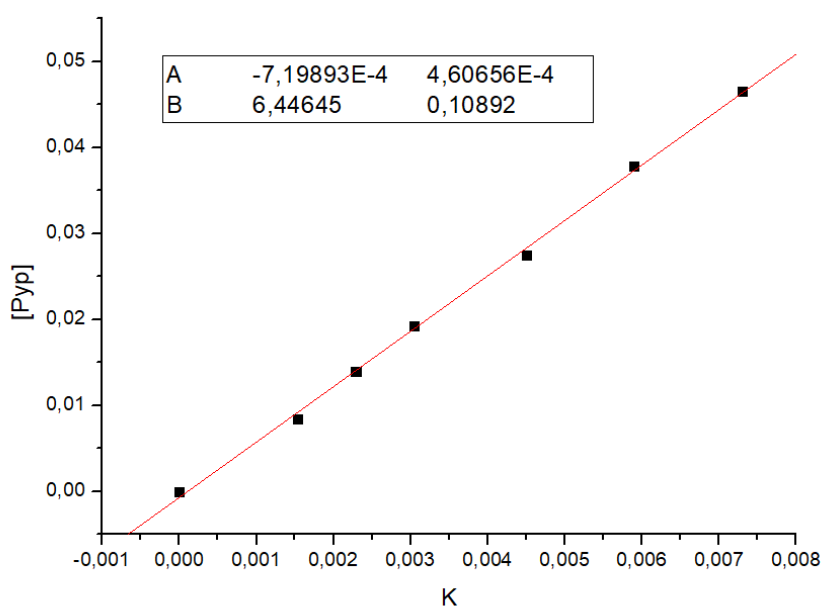
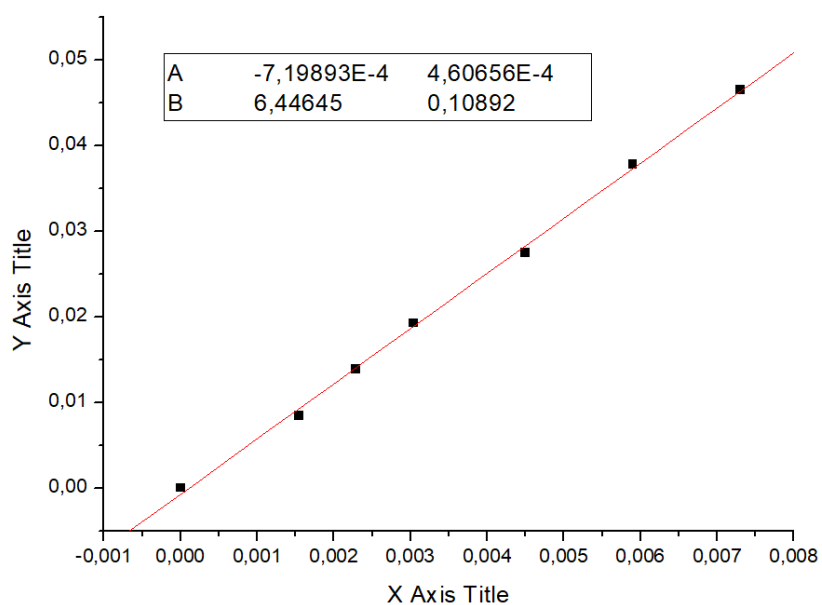


Figura 52 Regressione lineare delle reazioni di amminazione per i complessi $[Pd(Indenile)(P(2-furyl)_3)_2]ClO_4$ (sopra), $[Pd(Indenile)(P(p-OMe-Ph)_3)_2]ClO_4$ (sotto)

$$k_{obs} = k_2[ammina]$$

Questo determina una legge di velocità complessiva del 2° ordine del tipo:

$$-\frac{d[complesso]}{dt} = k_2[complesso][ammina]$$

Si può dunque ragionevolmente concludere, che anche in questo caso come già nelle analoghe reazioni dei complessi allilici, il *rate determining step* del processo sia l'attacco nucleofilo portato dall'ammina sull'indenile coordinato (processo bimolecolare). I valori delle costanti k_2 ottenuti con questo approccio sono riportati in tabella 4.

Tabella 4 Costanti cinetiche per i diversi complessi studiati tramite spettroscopia UV-Vis

COMPLESSI	k (s ⁻¹ M ⁻¹)
[Pd(Indenyl)(P(p-Cl-phenyl) ₃) ₂]ClO ₄	418 ± 17
[Pd(Indenyl)(P(2-furyl) ₃) ₂]ClO ₄	405 ± 10
[Pd(Indenyl)(P(p-F-phenyl) ₃) ₂]ClO ₄	248 ± 15
[Pd(Indenyl)(PPh ₃) ₂]ClO ₄	55.5 ± 1.9
[Pd(Indenyl)((2-diphenylphosphino)pyridine) ₂]ClO ₄	13.3 ± 0.4
[Pd(Indenyl)(XPhos) ₂]ClO ₄	13.1 ± 0.7
[Pd(Indenyl)(DPEphos)]OTf	8.50 ± 0.4
[Pd(Indenyl)(P(p-OMe-phenyl) ₃) ₂]ClO ₄	6.44 ± 0.1
[Pd(Indenyl)(DPPF)]OTf	1.81 ± 0.9

Sulla scorta dei dati ottenuti si possono avanzare le seguenti considerazioni:

- a) Tra i complessi coordinanti fosfine ariliche, è possibile notare immediatamente l'influenza del gruppo in posizione 4 dei sostituenti benzenici. Aumentando il suo carattere elettron-attrattore aumenta anche la costante di velocità in perfetto accordo con il meccanismo di reazione proposto, secondo il quale è più reattivo il sistema in cui il centro metallico, e di conseguenza il frammento indenilico è più elettron povero. Questo *trend* può essere in qualche modo sistematizzato, osservando come i valori delle costanti di velocità trovate si accordino con l'equazione di Hammett. Tale relazione di energia libera è tra le più utilizzate per correlare l'effetto di sostituenti in

posizione para con le velocità di reazioni che in qualche modo ne subiscano l'influenza. Essa è descritta dalla formula:

$$\log(k_2) = \rho\sigma$$

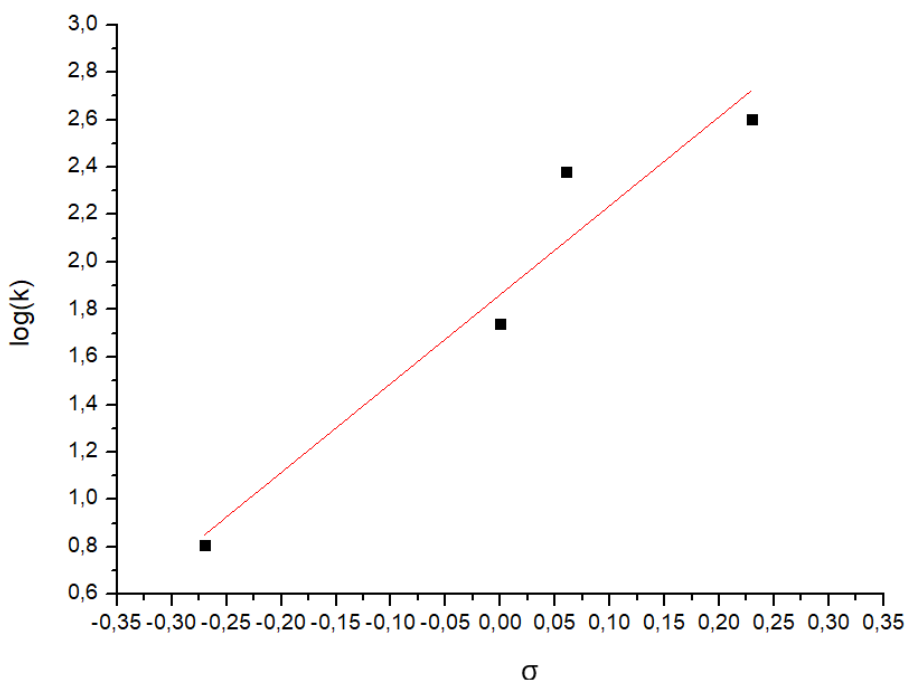


Figura 53 Plot delle diverse σ di Hammett per i complessi recanti fosfine ariliche

σ è denominata costante di Hammett ed è diversa per ogni sostituente, assumendo valori tanto più negativi tanto più questo è elettron-donatore e positivi quanto è più elettron-attrattore¹. ρ è invece la cosiddetta costante di reazione ed assumerà valori positivi per reazioni che sono favorite da gruppi elettron-attrattori, e negativi se sono invece sfavorite. Il valore assoluto di ρ indica invece quanto sia marcata questa influenza. I valori di $\log(k_2)$ determinati per i quattro complessi sintetizzati dotati di fosfine ariliche, nonché i corrispondenti valori delle σ dei sostituenti, sono stati fittati con una regressione lineare e il valore della pendenza corrisponde alla costante ρ di questa reazione di amminazione. Come atteso tale valore è positivo; esso permette di stimare quale potrebbe

¹ $\sigma_x = \log(KX/KH)$, dove KH e Kx sono rispettivamente le costanti di dissociazione acido dell'acido benzoico e dell'acido benzoico sostituito in posizione para dell'anello benzenico con il gruppo X.

essere ragionevolmente la costante di velocità della reazione di amminazione indenilica condotta su complessi di palladio con fosfine ariliche sostituite in posizione *para* con un qualsiasi sostituente X di cui si trovi tabulata la σ di Hammett.

- b) Il rallentamento dovuto all'ingombro sterico, che ci si attende per una reazione il cui stadio determinante sia associativo, è ben evidenziato dal valore significativamente più basso imposto alla velocità di reazione dalla fosfina XPhos, la più stericamente congestionata tra quelle utilizzate.
- c) Il complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{P}(2\text{-furyl})_3)_2]\text{ClO}_4$ presenta un'elevata reattività, da imputarsi presumibilmente alla capacità elettrone-attrattrice della trifurilfosfina, eteroaromatica contenente sull'anello l'atomo elettronegativo di ossigeno.
- d) La costante velocità di reazione del complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{P}(\text{Ph}_2)(2\text{-py}))_2]\text{ClO}_4$ è circa 4 volte più piccola di quella del composto $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$. Considerando che l'ingombro sterico è nei due casi praticamente lo stesso, e che la sostituzione di uno degli anelli benzenici di ciascuna fosfina con un piridile più elettroattrattore, dovrebbe avere invece un leggero effetto attivante, non resta che supporre che debba esistere in questo caso una qualche forma di interazione stabilizzante promossa dall'azoto piridinico all'interno del complesso, in grado di abbassarne la reattività.

Limitatamente al complesso con $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ sono state determinate anche le costanti di velocità con due differenti ammine: la morfolina e dietilammina. La scelta è stata fatta per cercare di pesare l'importanza dell'effetto sterico e di quello elettronico in questo tipo di reazione; infatti la morfolina presenta praticamente lo stesso ingombro sterico della piperidina ed una minor basicità ($\text{pK}_a = 8.38$ contro 11.22) mentre la dietilammina ha praticamente la stessa basicità della piperidina ($\text{pK}_a=10.98$), ma un ingombro sterico significativamente maggiore. I valori ottenuti sono stati di $23 \pm 1 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$ per la morfolina e $4.9 \pm 0.1 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$ per la dietilammina che confrontati con il $56 \pm 2 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$ della piperidina testimoniano che, come ci poteva attendere, diminuendo la basicità dell'ammina (e quindi in questo caso anche la nucleofilicità) e aumentandone l'ingombro sterico si ha un effetto negativo sulla reattività

del complesso, ma il secondo fattore sembra giocare un ruolo decisamente più importante. Tutto questo in ogni caso è in accordo con la natura associativa del processo.

Per quello che riguarda i complessi con le fosfine chelanti, due soltanto tra quelli preparati sono risultati sufficientemente reattivi da poterne determinare le costanti di velocità nelle condizioni di concentrazione adottate per gli studi spettrofotometrici. Essi sono il [Pd(Indenile)(DPEphos)]OTf [Pd(Indenile)(DPPF)]OTf e con il primo quasi cinque volte più reattivo del secondo (vedi tabella 3). Per i rimanenti tre complessi [Pd(Indenile)(DPPE)]OTf, [Pd(Indenile)(DPPP)]OTf e [Pd(Indenile)(DPPB)]OTf, si è dovuto ricorrere alla spettroscopia $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, per seguire l'evolversi delle reazioni e determinarne quindi le rispettive costanti di velocità.

Una volta definite con test preliminari le concentrazioni ottimali per lo studio (vedi parte sperimentale), si è così monitorata la progressiva scomparsa nel tempo del complesso di partenza (registrando l'area del suo picco nello spettro del fosforo).

Le due equazioni utilizzate ed inserite nel programma impiegato per la regressione non lineare sono state:

$$\frac{d[\text{complesso}]}{dt} = k_2[\text{complesso}][\text{ammina}]$$

$$[\text{ammina}] = [\text{ammina}]_0 - 2[\text{complesso}]$$

dove $[\text{ammina}]_0$ è la concentrazione di ammina aggiunta. Il fattore 2 davanti alla concentrazione di complesso nella seconda equazione è dovuto al fatto che ogni volta che un'ammina attacca il residuo indenilico del complesso di palladio, ne serve un'altra per deprotonare l'indenilio inizialmente formatosi.

Non si è potuto in questo caso lavorare in grosso eccesso di ammina (condizioni di pseudo primo ordine), cosa che avrebbe semplificato la trattazione matematica, perché altrimenti non si sarebbero potuti raccogliere un numero sufficiente di punti almeno nella prima fase della reazione. In figura 54 e 55 sono riportati rispettivamente la sequenza di spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, che monitorano nel tempo il progredire di una delle reazioni studiate, ed il rispettivo fitting da cui è estrapolato il valore ottimizzato della costante k_2 . I valori ottenuti sono compendati nella tabella 5.

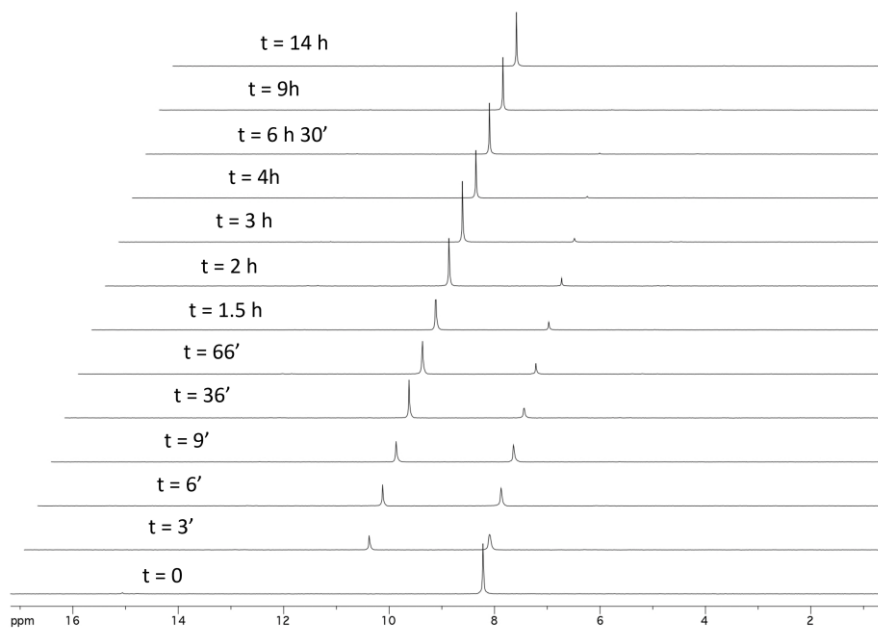


Figura 54 Spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR registrati a diversi tempi per la reazione di aminazione del complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPPP})]\text{OTf}$

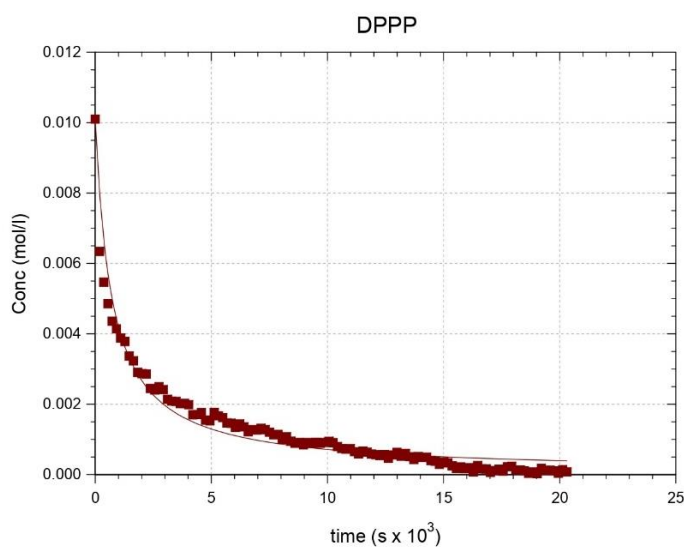


Figura 55 Fitting per la reazione di aminazione del complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPPP})]\text{OTf}$

Tabella 5 costanti cinetiche e valori di Bite Angle dei complessi studiati tramite spettroscopia NMR

Complesso	k_2 ($\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$)	Fosfina	Bite Angle
$[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPPE})]\text{OTf}$	$(4.0 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	DPPE	86
$[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPPP})]\text{OTf}$	$(7.1 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	DPPP	91
$[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPPB})]\text{OTf}$	$(2.08 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	DPPB	-

Da essi sembra evincersi che una diminuzione del “*bite angle*” della fosfina chelante corrisponda un aumento della velocità di reazione, essendo il complesso coordinante la DPPP più reattivo di quelli con la DPPE e la DPPB. Quest’ultimo a sua volta sembra ulteriormente inibito probabilmente a causa dell’aumento di rigidità del sistema. Si può spiegare con il medesimo criterio gli alti valori delle costanti di velocità registrati per i complessi $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPPF})]\text{OTf}$ e $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPEphos})]\text{OTf}$ (vedi tabella 4) di circa due ordini di grandezza superiori a quelli riportati in tabella 5. Essi sono infatti dotati di fosfine bidentate più flessibili e con *bite angle* maggiori (99 e 108 rispettivamente contro 86 e 91 della DPPE e della DPPP).

Uno studio DFT in grado di definire i profili energetici riguardanti le reazioni tra la piperidina ed i complessi $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPPE})]^+$ e $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{DPPF})]^+$, mette chiaramente in luce come l’energia di attivazione del *rate determining step* (rappresentato dall’attacco dell’ammina sul frammento indenilico), sia nettamente maggiore per il primo complesso rispetto al secondo, in perfetto accordo con il dato sperimentale.

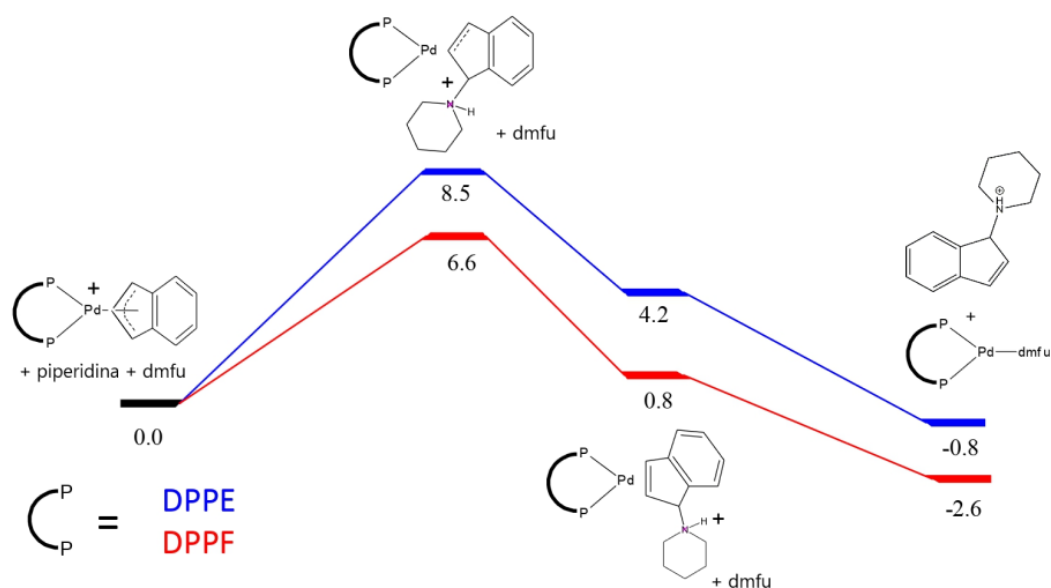


Figura 56 Schema di reazione con le diverse energie desunte da calcoli DFT

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati una serie di nuovi di complessi indenilici di Pd(II), neutri o cationici caratterizzati tutti dalla presenza di fosfine come leganti ancillari. Nel dettaglio per la preparazione dei derivati cationici coordinanti due fosfine monodentate è stata proposta una nuova metodica di sintesi, che non prevede l'utilizzo di agenti dealogenanti a base di argento, bensì di un sale sodico in miscela diclorometano/metanolo. Questo approccio, che era già risultato efficace per omologhi derivati di palladio allile, evita comunque la formazione della specie dimerica $[(\mu, \eta^3\text{-Ind})(\mu\text{-Cl})\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2]$ ed assicura rese elevate, a patto che i due equivalenti di fosfine per palladio vengano aggiunti separatamente, inframezzando tra una e l'altra l'introduzione del dealogenante sodico.

Per la preparazione dei complessi con fosfine bidentate questa strategia non è invece ovviamente attuabile, e si è dovuti ricorrere a quella classica che impiega argento triflato come dealogenante.

Tutti i 20 nuovi complessi sono stati esaurientemente caratterizzati, soprattutto mediante l'analisi degli spettri monodimensionali ^1H , ^{13}C , ^{31}P e ^{19}F NMR (dove possibile), nonché con l'ausilio di tecniche bidimensionali. Per un paio di derivati è stato inoltre possibile ottenere le strutture allo stato solido mediante diffrazione ai raggi X. Da esse, come più in generale avvalendosi del metodo ideato da Baker e Marder (basato sostanzialmente sui valori di chemical shift dei carboni di congiunzioni degli anelli indenilici C_{3a} e C_{7a}) è stato possibile desumere che in tutti questi derivati il frammento indenilico presenta un'apicità intermedia tra η^3 e η^5 .

Tutti i composti sintetizzati sono risultati stabili sia allo stato solido che in soluzione di solventi clorurati e di dimetilsolfossido, con le notevoli uniche eccezioni rappresentate dai complessi cationici recanti le fosfine $\text{P}(\text{p-CF}_3)_3$ e PTA.

Si è quindi valutata la propensione dei residui indenilici di questi nuovi composti a subire reazione di attacco nucleofilo, cercando di colmare una generale lacuna della letteratura su questo tipo di derivati. A tal proposito è stato effettuato uno studio cinetico sistematico sulla reattività dei nostri composti con ammine secondarie, avvalendosi della spettrofotometria UV-Vis per i più reattivi e di quella NMR per i più inerti. La legge di velocità ricavata è in tutti i casi del secondo ordine, con dipendenza sia dalla

concentrazione del substrato metallico che dell'ammina. Questo sembra ragionevolmente sottintendere un meccanismo di reazione di tipo associativo.

Si è inoltre accertato che la capacità elettron-donatrice/attrattrice della fosfina è direttamente correlata alla velocità di reazione. Tale *trend* è ben quantificabile nel caso dei complessi coordinanti fosfine ariliche *para*-sostituite, la cui reattività è in accordo con la sigma di Hammett. Oltre che i fattori elettronici hanno dimostrato avere il loro peso anche quelli sterici, come viene evidenziato dal relativamente basso valore della costante di velocità relativa al complesso molto congestionato $[Pd(\text{Indenile})(\text{XPhos})_2]\text{ClO}_4$ o dall'abbassamento della velocità di reazione registrato quando l'attacco nucleofilo viene portato anziché dalla piperidina dalla più ingombrata dietilammina.

Nel caso dei complessi con fosfine bidentate è stata inoltre notata una possibile correlazione tra le velocità di reazione e il bite angle della fosfina. I dati ottenuti sembrano suggerire infatti che al diminuire di tale valore corrisponda un aumento di reattività.

3 PARTE SPERIMENTALE

3.1 Solventi

I solventi impiegati per le sintesi sono diclorometano anidro, etere dietilico, metanolo e pentano. L'anidificazione preventiva del diclorometano è stata eseguita mediante distillazione su P₂O₅ seguita da raccolta su setacci molecolari. Gli altri solventi e reagenti invece, sono stati utilizzati così come forniti dal produttore.

Gli studi cinetici all' UV-Vis sono stati condotti in cloroformio commerciale contenente una spirale di argento metallico per la conservazione mentre per gli studi all'NMR è stato impiegato il cloroformio deuterato preventivamente passato su allumina ed anch'esso conservato con lamina di argento metallico ed anidificato su setacci molecolari.

3.2 Strumentazione

Gli spettri ¹H NMR, ³¹P NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR e gli spettri bidimensionali HSQC, HMBC, COSY e NOESY sono stati ottenuti con spettrometri NMR Bruker Advance 300 e 400.

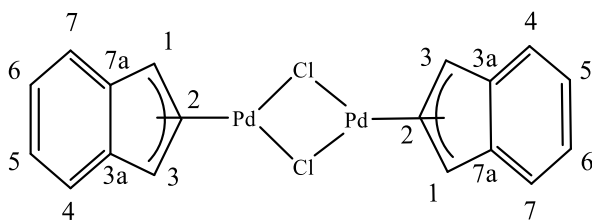
Gli spettri IR sono stati registrati tramite spettrofotometro FT-IR Spectrum One Perkin Elmer, disperdendo i campioni in pastiglie di KBr.

Le strutture ai raggi X sono invece state risolte dal Dr. Nicola Demitri presso il sincrotrone di Trieste.

Gli spettri Uv-Vis sono stati ottenuti utilizzando lo spettrofotometro Lambda 40 Uv-Vis Perkin Elmer®. L'analisi matematica dei dati ricavati durante le prove sperimentali è stata effettuata con l'utilizzo di software quali OriginPro® versione 7.5.

Gli spettri di massa sono stati ottenuti impiegando un gascromatografo Agilent Technologies 7720A equipaggiato con una colonna HP-5MS (lunghezza 30m, diametro 0.25 mm e spessore 0.25 µm) e accoppiato ad uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5977B - electron impact.

3.3 Sintesi precursore [Pd(µ-Cl)(Indenile)]₂ (1)



La sintesi è stata eseguita come riportato in letteratura (RIF. Hazari 2015)

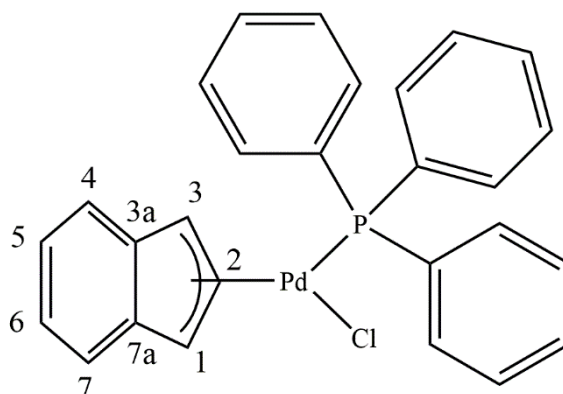
In un pallone codato da 250 mL vengono aggiunti 1.000 g (5.54 mmol) di PdCl₂ e 0.658 g (11.3 mmol) di NaCl disciolti in 70 ml di MeOH. La soluzione viene riscaldata a 50° C per 30 minuti, durante i quali la soluzione scurisce gradualmente fino a diventare marrone scuro. Vengono successivamente aggiunti 0.650 g di Indene seguiti da 0.888 g di Na₂CO₃. La soluzione viene lasciata sotto agitazione per 2 h a temperatura ambiente, e successivamente filtrata su filtro gooch. Il prodotto finale, sotto forma di un solido polverulento marrone scuro, viene lavato abbondantemente con dietilere e acqua, e successivamente essiccato sottovuoto.

Vengono ottenuti 1.220 g di prodotto, corrispondenti ad una resa dell'84%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, T = 298 K, ppm) δ: 5.83 (d, *J* = 3.1 Hz, 4H, H₁, H₃), 6.85 (m, 10H, H₂, H₄, H₅, H₆, H₇)

3.4 Sintesi dei complessi di palladio indenile neutri con leganti fosfinici

3.4.1 Sintesi del complesso [Pd(Cl)(Indenile)(PPh₃)] (2a)



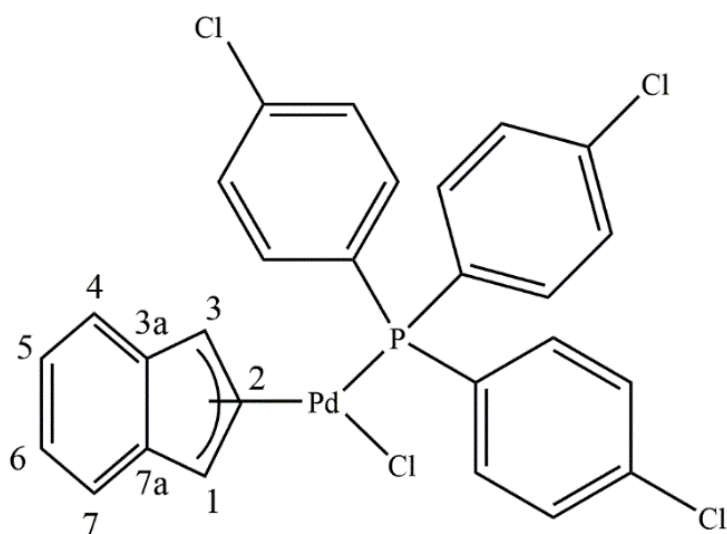
In un pallone codato da 50 mL munito di ancoretta magnetica, operando a temperatura ambiente e in atmosfera controllata (N₂), vengono introdotti 0.0500 g (0.0973 mmol) di [Pd(μ -Cl)(Indenile)]₂ disciolti in 7 mL di CH₂Cl₂ anidro. Alla miscela di colore marrone vengono quindi aggiunti 0.0510 g (0.1946 mmol) di PPh₃ precedentemente solubilizzati in 5 mL di CH₂Cl₂ anidro. L'aggiunta della fosfina comporta un immediato cambiamento del colore della soluzione a rosso mattone; il sistema viene comunque lasciato sotto costante agitazione per 15 minuti, filtrando infine su Celite e concentrando poi all'evaporatore rotante. La precipitazione del complesso finale avviene mediante l'aggiunta di etere dietilico. Il solido arancione ottenuto viene isolato su gooch e posto in essiccatore sottovuoto.

Si ottengono 0.0935 g, corrispondenti ad una resa del 93%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 4.58 (t, J = 2.0 Hz, 1H, H₃), 6.38 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H₄), 6.51 (dddd, J = 10.0, 3.6, 2.0, 0.8 Hz, 1H, H₁), 6.73 (t, J = 2.7 Hz, 1H, H₂), 6.87 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H₅), 7.07 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H₆), 7.26 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H₇), 7.34 – 7.52 (m, 15H, Ar-H)

³¹P{¹H} NMR (121.5 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 27.5

3.4.2 Sintesi del complesso [Pd(Cl)(Indenile)(P(*p*-Cl-Ph)₃)] (2b)



In un pallone codato da 50 mL munito di ancoretta magnetica, operando a temperatura ambiente e in atmosfera inerte (N₂) vengono posti 0.0505 g, pari a 0.0982 mmol, di [Pd(μ -Cl)(Indenile)]₂ insieme a 7 mL di CH₂Cl₂ anidro. Alla miscela vengono aggiunti 0.0718 g, pari a 0.1964 mmol, di P(*p*-Cl-Ph)₃ precedentemente sciolti in 5 mL di CH₂Cl₂. La soluzione vira immediatamente al colore rosso mattone ma viene in ogni caso lasciata sotto costante agitazione per 15 minuti. Dopo filtrazione su Celite il solvente viene rimosso al rotavapor, il solido viscoso ripreso con 10 mL di etere dietilico che viene allontanato a pressione ridotta.

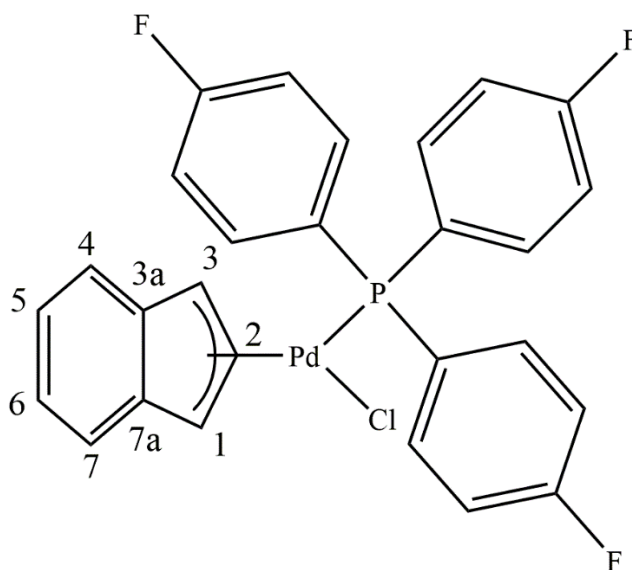
Si ottengono 0.1204 g di composto solido di colore arancione scuro, corrispondenti ad una resa del 98%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 4.64 (bs, 1H, H₃), 6.44 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H₄), 6.57 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H, H₁), 6.71 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H, H₂), 6.91 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H₅), 7.10 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H₆), 7.28 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H₇), 7.42 – 7.31 (m, 12H, Ar-H)

³¹P{¹H} NMR (121.5 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 26.0

¹³C{¹H} NMR (75.0 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 80.3 (CH, d, $J_{C-P} = 3.8$ Hz, C₃), 97.7 (CH, d, $J_{C-P} = 23.2$ Hz, C₁), 111.4 (CH, d, $J_{C-P} = 5.8$ Hz, C₂), 116.5 (CH, C₄), 120.0 (CH, C₇), 126.8 (CH, C₅), 127.7 (CH, C₆), 129.3 (CH, d, $J_{C-P} = 11.5$ Hz, Ar-CH), 129.8 (C, d, $J_{C-P} = 45.6$ Hz, *ipso*-Ar-C), 134.8 (C, d, $J_{C-P} = 1.7$ Hz, C_{3a}), 135.1 (CH, d, $J_{C-P} = 13.6$ Hz, Ar-CH), 135.7 (C, d, $J_{C-P} = 4.9$ Hz, C_{7a}), 137.9 (C, d, $J_{C-P} = 2.6$ Hz, *p*-Ar-C)

3.4.3 Sintesi del complesso [Pd(Cl)(Indenile)(P(*p*-F-Ph)₃)] (2c)



Vengono introdotti 0.0503 g (0.0978 mmol) di [Pd(μ -Cl)(Indenile)]₂ disciolti in 7 mL di CH₂Cl₂ in un pallone codato da 50 mL munito di ancoretta magnetica. Successivamente, alla miscela in agitazione, vengono aggiunti 0.0619 g (0.1956 mmol) di P(*p*-F-Ph)₃ precedentemente solubilizzati in 5 mL di CH₂Cl₂ anidro. Si osserva istantaneamente la nuova colorazione rosso mattone della soluzione ma si comunque sotto agitazione a temperatura ambiente e in atmosfera inerte (N₂) per ulteriori 15 minuti. Dopo filtrazione su Celite il volume della soluzione viene ridotto al rotavapor, il prodotto concentrato viene ripreso con 10 mL di etere dietilico e portato a secco a pressione ridotta. Il composto finale si presenta come solido di colore arancione scuro.

Si ottengono 0.1085 g, corrispondenti ad una resa del 97%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 4.64 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H, H₃), 6.44 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H₄), 6.57 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H, H₁), 6.74 (bt, $J = 2.7$ Hz, 1H, H₂), 6.92 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H₅), 7.12 (td, $J = 8.6, 1.6$ Hz, 7H, H₆, Ar-H), 7.30 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H₇), 7.42-7.50 (m, 6H, Ar-H)

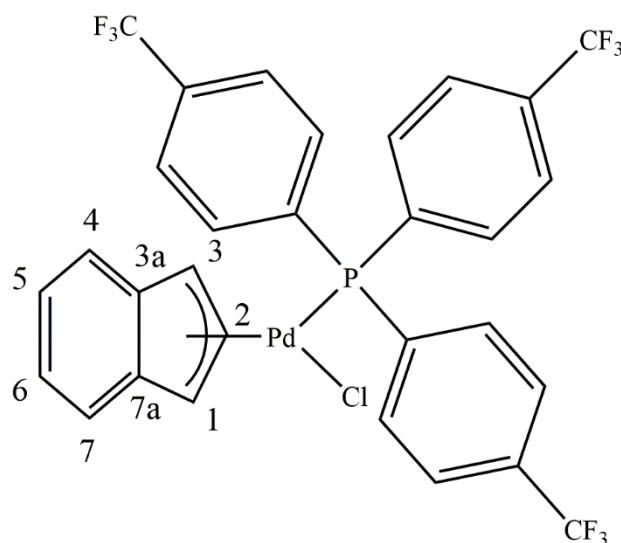
³¹P{¹H} NMR (121.5 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 25.3 (q, $J_{P-F} = 2.5$ Hz)

¹³C{¹H} NMR (75.0 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 79.8 (CH, d, $J_{C-P} = 3.7$ Hz, C₃), 97.3 (CH, d, $J_{C-P} = 23.6$ Hz, C₁), 111.3 (CH, d, $J_{C-P} = 5.9$ Hz, C₂), 116.1 (CH, dd, $J_{C-F}, C-P = 21.4, 12.0$ Hz, *m*-Ar-CH), 116.4 (CH, C₄), 119.8 (CH, C₇), 126.51 (CH, C₅), 127.3 (C, dd, $J_{C-P}, C-F = 47.6, 3.5$ Hz, *ipso*-Ar-C), 127.4 (CH, C₆), 134.7 (C, d, $J_{C-P} = 1.5$ Hz,

C_{3a}), 135.7 (C, d, $J_{C-P} = 5.0$ Hz, C_{7a}), 135.8 (CH, dd, $J_{C-P, C-F} = 14.2, 8.5$ Hz, *o*-Ar-CH),
164.3 (C, dd, $J_{C-F, C-P} = 253.5, 2.5$ Hz, *p*-Ar-C)

¹⁹F{¹H} NMR (377.2 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : -108.0 (d, $J_{F-P} = 2.5$ Hz)

3.4.4 Sintesi del complesso [Pd(Cl)(Indenile)(P(*p*-CF₃-Ph)₃)] (2c)



In un pallone codato da 50 mL munito di ancoretta magnetica, operando a temperatura ambiente e in atmosfera inerte (N₂), vengono introdotti 0.0510 g pari a 0.0992 mmol di precursore [Pd(μ -Cl)(Indenile)]₂ insieme a 7 mL di CH₂Cl₂ anidro. Vengono quindi aggiunti 0.0925 g (0.1984 mmol) di P(*p*-CF₃-Ph)₃ precedentemente solubilizzati in 5 mL di CH₂Cl₂ anidro. La soluzione rossastra ottenuta viene lasciata sotto agitazione per 15 minuti e quindi filtrata su Celite. Il solvente viene allontanato a pressione ridotta e la soluzione concentrata, di colore marrone scuro, ripresa con 10 mL di etere dietilico per migliorare la consistenza del prodotto finale che viene isolato portando a secco la soluzione al rotavapor.

Si ottengono 0.1370 g di composto solido rosso mattone, corrispondenti ad una resa del 95%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 4.71 (bt, $J = 2.4$ Hz, 1H, H₃), 6.39 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, H₄), 6.70 – 6.64 (d, $J = 10.4$, 1H, H₁), 6.73 (t, $J = 3.2$ Hz, 1H, H₂), 6.92 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H₅), 7.14 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H₆), 7.31 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, H₇), 7.54 – 7.76 (m, 12H, Ar-H)

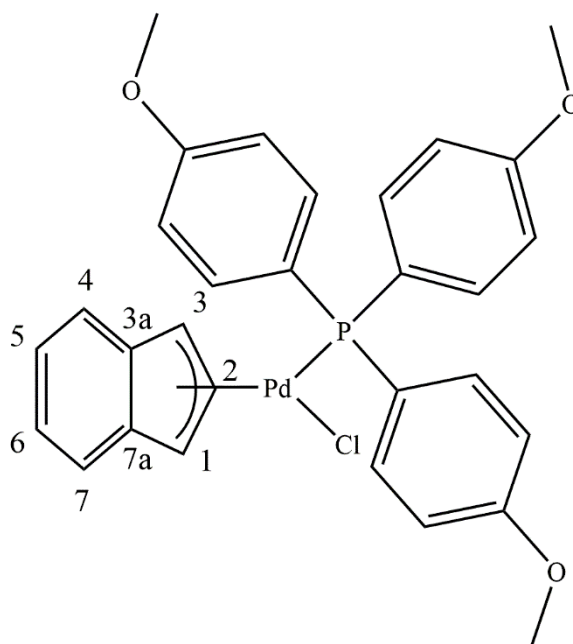
³¹P{¹H} NMR (121.5 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 28.0

¹³C{¹H} NMR (100.0 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 80.9 (CH, d, $J_{C-P} = 3.6$ Hz, C₃), 98.2 (CH, d, $J_{C-P} = 23.1$ Hz, C₁), 111.6 (CH, d, $J_{C-P} = 5.9$ Hz, C₂), 116.5 (CH, C₄), 120.2 (CH, C₇), 123.5 (C, d, $J_{C-F} = 272.8$ Hz, CF₃-C), 125.8-126.0 (CH, *o,m*-Ar-CH), 127.2

(CH, C₅), 128.1 (CH, C₆), 133.4 (C, dd, $J_{C-P} = 32.9, 2.6$ Hz, *ipso*-Ar-C), 134.3-134.6 (CH, *o,m*-Ar-CH), 134.8 (C, $J_{C-P} = 1.5$ Hz, C_{3a}), 135.2 (C, d, $J_{C-P} = 42.5$ Hz, *p*-Ar-C), 135.6 (C, d, $J_{C-P} = 5.0$ Hz, C_{7a})

¹⁹F{¹H} NMR (377.2 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ: -63.2

3.4.5 Sintesi del complesso [Pd(Cl)(Indenile)(P(*p*-OCH₃-Ph)₃)] (2e)



In un pallone codato da 50 mL e munito di ancoretta magnetica, posto a temperatura ambiente e in atmosfera inerte (N₂) vengono sciolti in 7 mL di CH₂Cl₂ anidro 0.0502 g (0.0976 mmol) di [Pd(μ -Cl)(Indenile)]₂. Alla miscela vengono aggiunti quindi 0.0688 g (0.1952 mmol) di P(*p*-OMe-Ph)₃ precedentemente solubilizzati in 5 mL di CH₂Cl₂ anidro. All'aggiunta della fosfina la soluzione vira immediatamente da marrone a rosso mattone e viene lasciata sotto vigorosa agitazione per 15 minuti. Dopo filtrazione su Celite il diclorometano viene allontanato al rotavapor e il prodotto concentrato ripreso con 10 mL di etere dietilico. Il solvente viene quindi rimosso a pressione ridotta per isolare il composto finale solido di colore marroncino.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 3.82 (s, 9H, OCH₃) 4.57 (bt, 1H, H₃), 6.46 (d, J = 7.8 Hz, 2H, H₁, H₄), 6.72 (bt, 1H, H₂), 6.89 (d, J = 8.7 Hz, 7H, H₅, Ar-H), 7.07 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H₆), 7.25 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H₇), 7.38 (dd, J = 11.3, 8.7 Hz, 6H, Ar-H)

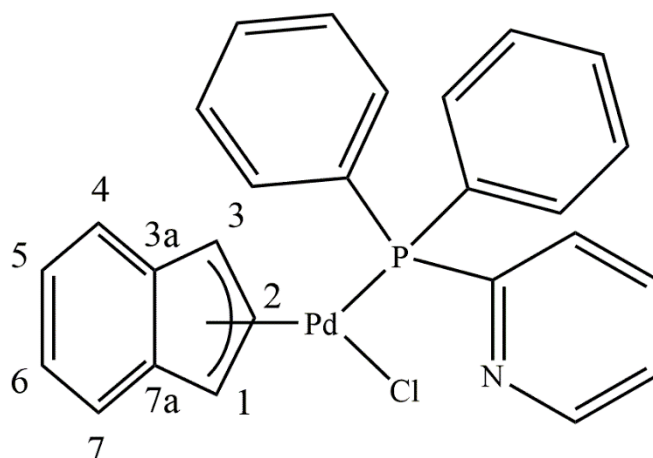
³¹P{¹H} NMR (121.5 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 23.5

¹³C{¹H} NMR (75.0 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 55.5 (CH₃, OCH₃), 78.9 (CH, d, J_{C-P} = 3.9 Hz, C₃), 96.9 (CH, d, J_{C-P} = 23.2 Hz, C₁), 111.2 (CH, d, J_{C-P} = 5.9 Hz, C₂), 114.2 (CH, d, J_{C-P} = 11.9 Hz, *o*-Ar-CH), 116.8 (CH, C₄), 119.6 (CH, C₇), 123.7 (C, d, J_{C-P} =

50.9 Hz, *ipso*-Ar-C), 126.1 (CH, C₅), 127.0 (CH, C₆), 135.1 (C, d, $J_{C-P} = 1.9$ Hz, C_{3a}), 135.5 (CH, d, $J_{C-P} = 13.7$ Hz, *m*-Ar-CH), 136.2 (C, d, $J_{C-P} = 4.7$ Hz, C_{7a}), 161.5 (C, d, $J_{C-P} = 2.4$ Hz, *p*-Ar-C)

3.4.6 Sintesi del complesso [Pd(Cl)(Indenile)(P(difenil)(2-piridina))]

(2f)



In un pallone codato da 50 mL e dotato di sistema di agitazione magnetica e in atmosfera inerte (N₂) vengono introdotti 0.0502 g (0.0970 mmol) del precursore [Pd(μ -Cl)(Indenile)]₂ disciolti in 7 mL di CH₂Cl₂ anidro. 0.0514 g (0.1940 mmol) di 2-(difenilfosfino)piridina precedentemente sciolti in 5 mL di CH₂Cl₂ anidro, vengono aggiunti alla miscela in agitazione. Si osserva l'immediato cambiamento di colore della soluzione che diventa rossastra e viene lasciata sotto costante agitazione per ulteriori 15 minuti a temperatura ambiente. Dopo tale tempo la soluzione viene filtrata su Celite e il diclorometano allontanato al rotavapor. Il prodotto concentrato di consistenza resinosa viene ripreso con 10 mL di etere dietilico e portato a secco a pressione ridotta.

Si ottengono 0.0914 g di complesso finale solido arancione scuro, corrispondenti ad una resa del 90%.

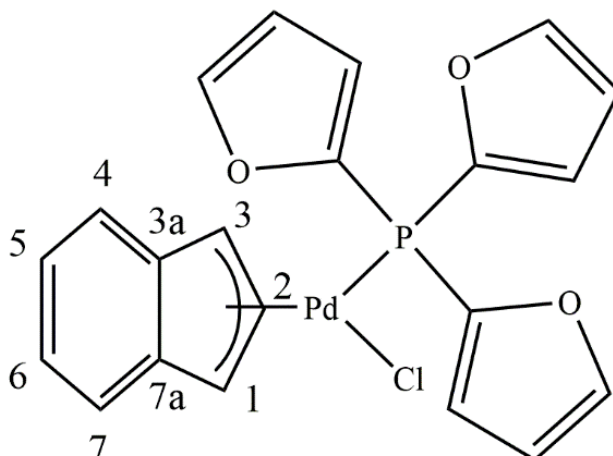
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 4.82 (bt, 1H, H₃), 6.39 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H₄), 6.55 (d, J = 9.9 Hz, 1H, H₁), 6.68 (t, J = 3.6 Hz, 1H, H₂), 6.84 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H₅), 7.06 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H₆), 7.25 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H₇) 7.28 – 7.74 (m, 13H, Ar-H, Py-H), 7.79 (d, J = 4.2 Hz, 1H, 6-Py-H)

³¹P{¹H} NMR (121.5 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 29.3

¹³C{¹H} NMR (75.0 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm, *selected peaks*) δ : 78.5 (CH, C₃), 97.7 (CH, d, J_{C-P} = 23.0 Hz, C₂), 111.4 (CH, d, J_{C-P} = 5.9 Hz, C₁), 116.9 (CH, C₄), 119.6 (CH, C₇), 124.3 (CH, d, J_{C-P} = 2.4 Hz, 3-Py-CH), 126.4 (CH, C₅), 127.2 (CH, C₆), 128.5 (CH, d, J_{C-P} = 10.8 Hz, *o*-Ar-CH), 128.6 (CH, d, J_{C-P} = 10.8 Hz, *o*-Ar-CH), 132.1 (C, C_{3a}) 134.2

(CH, d, $J_{C-P} = 12.1$ Hz, *m*-Ar-CH), 134.5 (CH, d, $J_{C-P} = 12.1$ Hz, *m*-Ar-CH), 134.9 (C, C_{7a}) 136.0 (CH, d, $J_{C-P} = 4.6$ Hz, Pyr-CH), 136.1 (CH, d, $J_{C-P} = 9.5$ Hz, Pyr-CH), 150.4 (CH, d, $J_{C-P} = 14.6$ Hz, 6-Py-CH), 156.8 (C, d, $J_{C-P} = 65.4$ Hz, 2-Py-C)

3.4.7 Sintesi del complesso [Pd(Cl)(Indenile)(P(2-furil)₃] (2g)



In un pallone codato da 50 mL munito di ancoretta magnetica, mantenuto a temperatura ambiente e in atmosfera inerte (N₂) vengono introdotti 0.0503 g (0.0978 mmol) di [Pd(μ -Cl)(Indenile)]₂ insieme a 7 mL di CH₂Cl₂ anidro. Alla miscela viene aggiunta una soluzione di 0.0454 g (0.1957 mmol) di P(2-furyl)₃ in 5 mL di CH₂Cl₂ anidro. L'aggiunta della fosfina comporta l'immediato viraggio del colore da marrone a rosso mattone. La reazione procede per 15 minuti sotto costante e vigorosa agitazione, al termine dei quali la soluzione viene filtrata su Celite. Il volume del solvente viene ridotto allontanandolo al rotavapor e il prodotto finale precipitato aggiungendo etere dietilico. Il solido rosso bordeaux viene isolato su gooch ed essiccato sottovuoto.

Si ottengono 0.0910 g, corrispondenti ad una resa del 95%.

Il composto tende a decomporre allo stato solido dopo qualche settimana, si osserva infatti il cambiamento della colorazione che diventa nera.

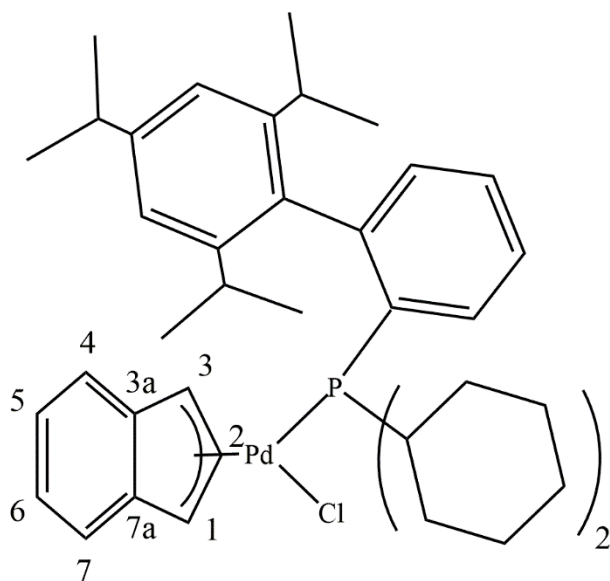
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 5.52 (bs, 1H, H₃), 6.49 – 6.44 (m, 3H, Furyl-H), 6.64 (d, J = 11.1 Hz, 1H, H₁), 6.73 – 6.68 (m, 2H, H₂, H₄), 6.91 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H₅), 6.97 (t, J = 2.9 Hz, 3H, Furyl-H), 7.07 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H₆), 7.25 (d, J = 6.5 Hz, 1H, H₇), 7.71 (bs, 3H, Furyl-H)

³¹P{¹H} NMR (121.5 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : -28.5

¹³C{¹H} NMR (75.0 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 76.2 (CH, d, J_{C-P} = 3.6 Hz, C₃), 98.9 (CH, d, J_{C-P} = 25.3 Hz, C₁), 111.4 (CH, d, J_{C-P} = 5.7 Hz, C₂), 111.6 (CH, d, J_{C-P} = 8.7 Hz, Furyl-CH), 118.3 (CH, C₄), 119.8 (CH, C₇), 124.7 (CH, d, J_{C-P} = 23.3 Hz, Furyl-

CH), 126.8 (CH, C₅), 127.8 (CH, C₆), 135.2 (C, d, $J_{C-P} = 1.5$ Hz, C_{3a}), 136.3 (C, d, $J_{C-P} = 5.5$ Hz, C_{7a}), 143.5 (C, d, $J_{C-P} = 71.9$ Hz, Furyl-C) 148.7 (CH, d, $J_{C-P} = 5.3$ Hz, Furyl-CH)

3.4.8 Sintesi del complesso [Pd(Cl)(Indenile)(XPhos)] (2h)



In un pallone codato da 50 mL munito di ancoretta magnetica e mantenuto in atmosfera inerte (N₂) vengono introdotti 0.0324 g (0.0630 mmol) del precursore [Pd(μ -Cl)(Indenile)]₂ sciogliendoli in 7 mL di CH₂Cl₂ anidro. Vengono quindi aggiunti 0.0601 g (0.1260 mmol) di XPhos precedentemente solubilizzati in 5 mL di CH₂Cl₂ anidro. La reazione procede sotto vigorosa agitazione a temperatura ambiente per 15 minuti, al termine dei quali la soluzione rossastra viene trattata con carbone attivo e filtrata su Celite. Il volume del solvente viene allontanato al rotavapor, il prodotto concentrato ripreso con 10 mL di etere dietilico e il complesso finale solido viene isolato portando nuovamente a secco a pressione ridotta.

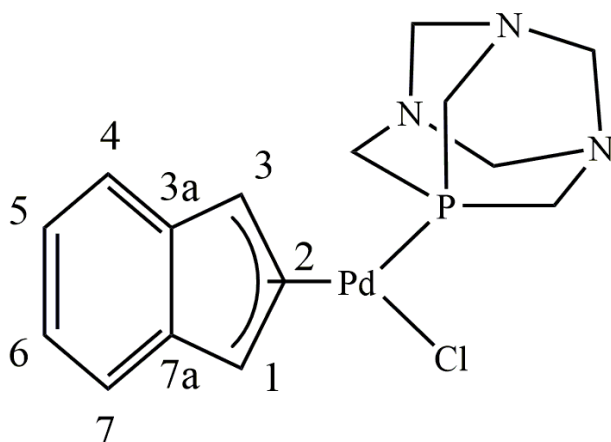
Si ottengono 0.0894 g di solido rosso la cui resa è pari al 97%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 0.94 (d, J = 6.7 Hz, 6H, ⁱPr-CH₃-H), 1.01 (d, J = 6.7 Hz, 6H, ⁱPr-CH₃-H), 0.86-1.12 (m, 2H, Cy-CH-H), 1.28 (dt, J = 7.0, 4.2 Hz, 6H, ⁱPr-CH₃-H), 1.23-1.50 (m, 16H, Cy-CH₂-H), 1.58 (bs, 4H, Cy-CH₂-H), 2.46 (p, J = 6.8 Hz, 1H, ⁱPr-CH-H), 2.66 (p, J = 6.8 Hz, 1H, ⁱPr-CH-H), 2.93 (p, J = 6.8 Hz, 1H, ⁱPr-CH-H), 4.98 (bs, 1H, H₃), 6.21-6.28 (m, 1H, H₁), 6.61 (pseudo-t, 1H, H₂), 6.83 (d, J = 7.4 Hz, H₄), 6.91 (t, J = 7.4 Hz, H₅), 6.95-7.10 (m, 4H, H₆, Ar-H), 7.20 (d, J = 7.4 Hz, 1H, H₇), 7.34-7.39 (m, 2H, Ar-H), 7.79-7.89 (m, 1H, Ar-H)

³¹P{¹H} NMR (121.5 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ : 57.9

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.0 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 22.4-35.9 (CH_3 , CH_2 , CH , $^i\text{Pr-CH}_3$, Cy-CH_2 , Cy-CH), 30.9 (CH , $^i\text{Pr-CH}$), 31.0 (CH , $^i\text{Pr-CH}$), 73.3 (CH , d, $J_{\text{C-P}} = 3.7$ Hz, C_3), 94.8 (CH , d, $J_{\text{C-P}} = 22.5$ Hz, C_1), 111.5 (CH , d, $J_{\text{C-P}} = 6.0$ Hz, C_2), 117.2 (CH , C_4), 119.5 (CH , C_7), 121.2 (CH , d, $J_{\text{C-P}} = 3.9$ Hz, Ar-CH), 125.3 (CH , C_5), 126.0 (CH , $J_{\text{C-P}} = 13.8$ Hz, Ar-CH), 126.8 (CH , C_6), 128.5 (CH , d, $J_{\text{C-P}} = 2.4$ Hz, Ar-CH), 132.3 (C , d, $J_{\text{C-P}} = 27.1$ Hz, Ar-C), 133.8 (CH , d, $J_{\text{C-P}} = 6.4$ Hz, Ar-CH), 136.4 (C , d, $J_{\text{C-P}} = 1.5$ Hz, C_{3a}), 136.5-136.6 (C , Ar-C), 137.4 (C , d, $J_{\text{C-P}} = 4.7$ Hz, C_{7a}), 137.6-138.1 (CH , Ar-H), 141.4 (C , Ar-C), 146.4 (C , d, $J_{\text{C-P}} = 7.3$ Hz, Ar-C), 149.2 (C , Ar-C)

3.4.9 Sintesi del complesso [Pd(Cl)(Indenile)(PTA)] (2i)



In un pallone codato da 50 mL e munito di ancorotta magnetica, mantenuto a temperatura ambiente ed in atmosfera inerte (N_2) vengono introdotti 0.0517 g (0,1006 mmol) di $[Pd(\mu\text{-Cl})(\text{Indenile})]_2$ disciolti in 7 mL di CH_2Cl_2 anidro. Successivamente vengono aggiunti 0,0318 g (0,2012mmol) di PTA precedentemente solubilizzati in 5 mL di CH_2Cl_2 anidro. La soluzione rossastra ottenuta viene lasciata sotto agitazione per 15 minuti al termine dei quali segue la filtrazione su Celite. Il solvente di reazione viene allontanato al rotavapor, la soluzione concentrata ottenuta, di colore marrone scuro, ripresa con 10 mL di etere dietilico e il prodotto finale isolato portando a secco a pressione ridotta. Si ottengono 0.0590 g di composto solido marrone chiaro, corrispondenti ad una resa del 58%.

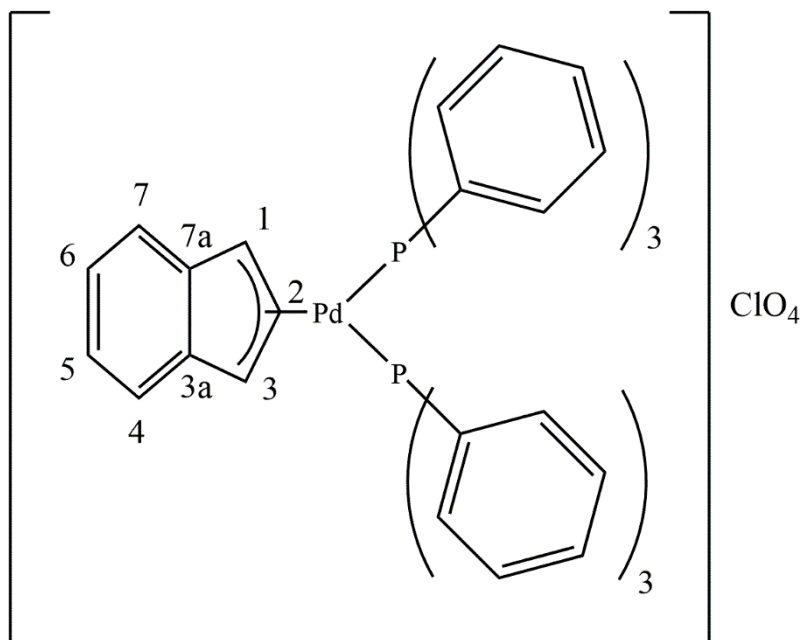
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T=298 K, ppm) δ : 4.38 (bd, $J = 96.3$ Hz, 12H, PCH_2N , NCH_2N), 5.42 (s, 1H, Ind-H), 6.51 (s, 2H, Ind-H), 6.93-7.13 (m, 3H, Ind-H), 7.19 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, Ind-H)

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (121.5 MHz, $CDCl_3$, T=298 K, ppm) δ : -42.5

3.5 Sintesi dei complessi di palladio indenile cationici coordinanti leganti fosfinici monodentati

La procedura sintetica messa a punto per i complessi cationici di palladio indenile con leganti fosfinici monodentati si articola in due passaggi consecutivi. Il primo consiste nella sintesi del composto neutro descritta nel capitolo 4.4 senza però isolare il prodotto finale; il secondo prevede l'aggiunta della seconda fosfina e viene descritto di seguito per ogni complesso.

3.5.1 Sintesi del complesso [Pd(Indenile)(PPh₃)₂]ClO₄ (3a)



Il complesso **2a** viene ottenuto secondo la procedura descritta nel paragrafo 4.4.1. e mantenuto in soluzione in 4 mL di CH₂Cl₂. In rapida sequenza vengono poi aggiunti 0.0208 g (0.1483 mmol) di NaClO₄·H₂O precedentemente sciolti in 2 mL di MeOH e 0.0204 g (0.0778 mmol) di PPh₃ solubilizzati in 2 mL di CH₂Cl₂. All'aggiunta della fosfina si osserva intorbidimento della soluzione dovuto alla precipitazione di NaCl nella miscela di solventi CH₂Cl₂:MeOH 3:1 che costituiscono il mezzo della reazione. Il sistema viene lasciato sotto vigorosa agitazione per 15 minuti al termine dei quali i solventi vengono allontanati al rotavapor. I solidi ottenuti vengono ripresi con 10 mL di CH₂Cl₂, la miscela viene filtrata su Millipore e la soluzione concentrata a pressione ridotta. Il prodotto finale viene precipitato con etere dietilico, isolato mediante filtrazione su gooch ed essiccato sottovuoto.

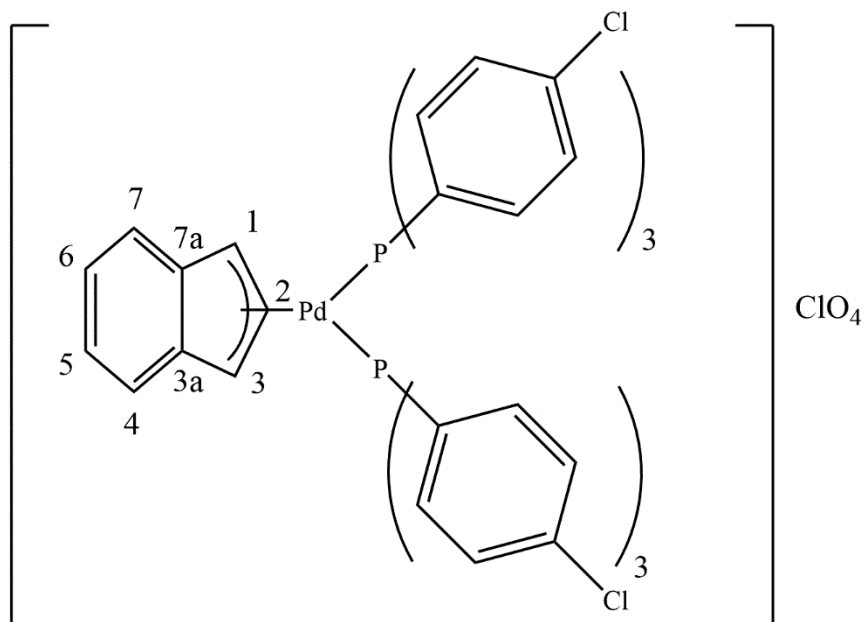
Si ottengono 0.0600 g di complesso solido arancione chiaro, corrispondenti ad una resa del 96%.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 5.49 (dd, $J = 8.7, 3.2$ Hz, 2H, H₁, H₃), 6.18-6.28 (m, 2H, H₄, H₇), 7.01-7.16 (m, 14H, Ind-H, Ar-H), 7.30 (t, $J = 7.3$ Hz, 13H, Ind-H, Ar-H), 7.21 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, Ar-H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 26.5

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.0 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 95.6 (CH, t, $J_{\text{C-P}} = 11.7$ Hz, C₁, C₃), 114.0 (CH, t, $J_{\text{C-P}} = 5.3$ Hz C₂), 118.9 (CH, C₄, C₇), 127.9 (CH, C₅, C₆), 129.1 (CH, t, $J_{\text{C-P}} = 5.5$ Hz, Ar-CH), 130.3 (C, d, $J_{\text{C-P}} = 47.1$ Hz, *ipso*-Ar-C), 131.4 (CH, *p*-Ar-CH), 132.1 (C, d, $J_{\text{C-P}} = 2.6$ Hz, C_{3a}, C_{7a}), 133.6 (CH, t, $J_{\text{C-P}} = 6.1$ Hz, Ar-CH).

3.5.2 Sintesi del complesso $[\text{Pd}(\text{Indenile})(\text{P}(\text{p-Cl-Ph})_3)_2]\text{ClO}_4$ (**3b**)



Il complesso **2b** viene ottenuto secondo la procedura descritta nel paragrafo 4.4.2. e mantenuto in soluzione in 5 mL di CH_2Cl_2 .

Alla soluzione rossastra ottenuta vengono poi aggiunti in rapida sequenza 0.0551 g (0.3922 mmol) di $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ precedentemente disciolti in 3 mL di MeOH seguiti da 0.0717 g (0.1961 mmol) di $\text{P}(\text{p-Cl-Ph})_3$ solubilizzati in 4 mL CH_2Cl_2 . Viene osservato un progressivo intorbidimento della soluzione rosso scuro in conseguenza alla precipitazione di NaCl nella miscela (3:1 - CH_2Cl_2 :MeOH). La reazione procede per ulteriori 15 minuti sotto vigorosa agitazione, al termine dei quali la soluzione viene portata a secco al rotavapor. Il solido ottenuto viene ripreso con 10 mL di CH_2Cl_2 e la soluzione viene filtrata su Millipore. Il volume del solvente viene ridotto sottovuoto e mediante l'aggiunta di etere dietilico il prodotto finale viene precipitato e isolato su gooch. Il solido arancione chiaro ottenuto viene asciugato sottovuoto.

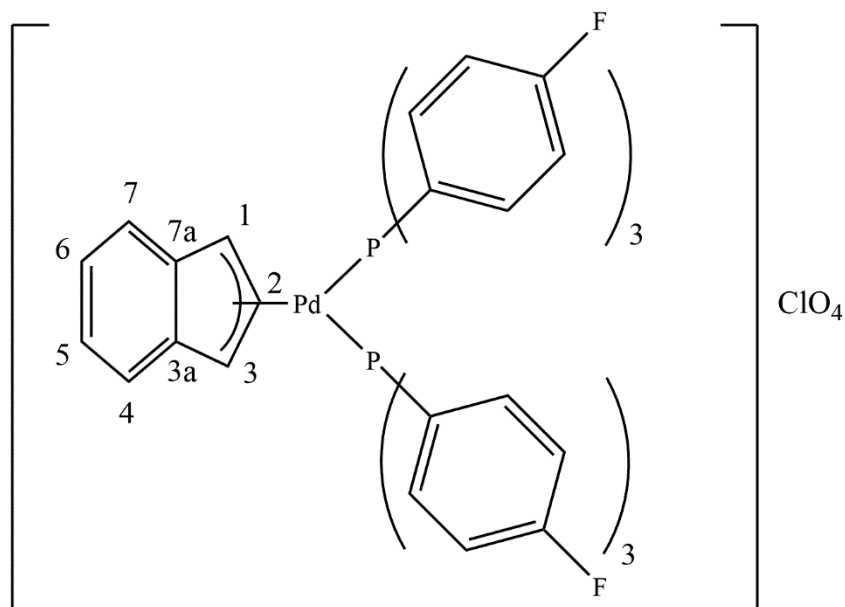
Si ottengono 0.1733 g, corrispondenti ad una resa del 84%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 5.52 (q, $J = 3.4$ Hz, 2H, H₁, H₃), 6.48 (dd, $J = 5.5, 3.2$ Hz, 2H, H₄, H₇), 7.06 (qd, $J = 6.0, 2.3$ Hz, 12H, *o*-Ar-H), 7.15 (dd, $J = 5.6, 3.1$ Hz, 2H, H₅, H₆), 7.33 (d, $J = 8.0$ Hz, 12H, *m*-Ar-H), 7.56 (t, $J = 3.3$ Hz, H₂)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 24.4

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.0 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 97.0 (CH, t, $J_{\text{C-P}} = 11.7$ Hz, C₁, C₃), 116.2 (CH, bt, $J_{\text{C-P}} = 5.6$ Hz C₂), 118.9 (CH, C₄, C₇), 127.6-128.5 (CH, C, C₅, C₆, *ipso*-Ar-C), 129.7 (CH, t, $J_{\text{C-P}} = 5.8$ Hz, *m*-Ar-CH), 132.3 (C, C_{3a}, C_{7a}), 134.7 (CH, t, $J_{\text{C-P}} = 6.7$ Hz, *o*-Ar-CH), 138.8 (C, *p*-Ar-C)

3.5.3 Sintesi del complesso [Pd(Indenile)(P(*p*-F-Ph)₃)₂]ClO₄ (3c)



Il complesso **2c** viene ottenuto secondo la procedura descritta nel paragrafo 4.4.3. e mantenuto in soluzione in 6 mL di CH₂Cl₂.

In rapida sequenza, vengono aggiunti alla soluzione 0.0554 g (0.3944 mmol) di NaClO₄·H₂O precedentemente solubilizzati in 3 mL di MeOH, seguiti da 0.0624 g (0.1972 mmol) di P(*p*-F-Ph)₃ disciolti in 3 mL CH₂Cl₂. La soluzione rosso scuro è composta CH₂Cl₂:MeOH in rapporto 3:1 per favorire la precipitazione di NaCl e viene lasciata sotto costante agitazione per ulteriori 15 minuti. Il solvente viene completamente allontanato a pressione ridotta, il solido ripreso con 10 mL di CH₂Cl₂ e la soluzione rossastra filtrata su Millipore prima di essere ridotta a piccolo volume al rotavapor. L'aggiunta di etere dietilico permette la precipitazione del complesso finale che si presenta come solido arancione chiaro e viene isolato per filtrazione su Gooch e infine posto in essiccatore sottovuoto.

Si ottengono 0.1580 g, corrispondenti ad una resa del 80%.

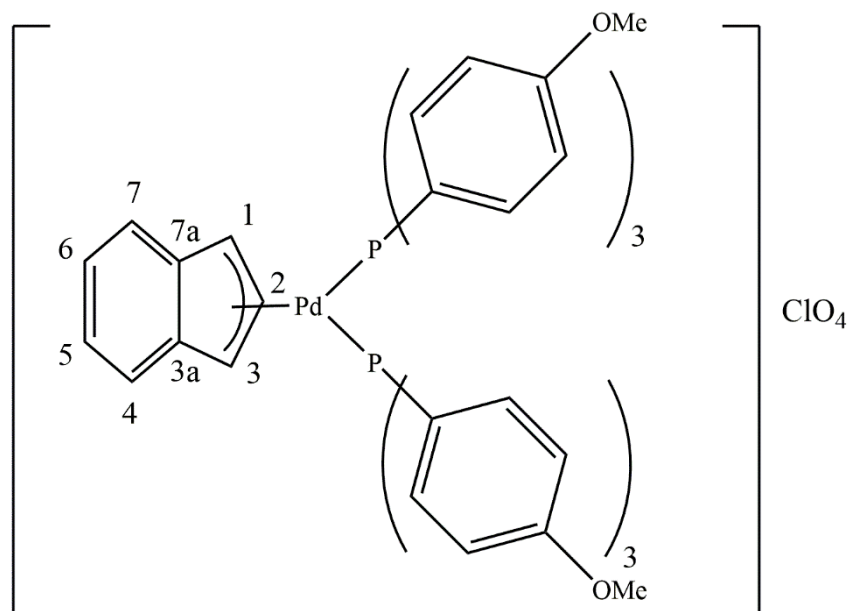
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ: 5.51 (q, *J* = 3.9 Hz, 2H, H₁, H₃), 6.43 (bt, *J* = 4.3 Hz, 2H, H₄, H₇), 7.00-7.21 (m, 26H, H₅, H₆, Ar-H) 7.54 (bt, *J* = 3.3 Hz, H₂)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 24.0

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.0 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 96.4 (CH, t, $J_{\text{C-P}} = 11.9$ Hz, C_1 , C_3), 116.1 (CH, dd, $J_{\text{C-P}} = 19.7, 6.3$ Hz C_2), 116.8 (CH, td, $J_{\text{C-F}, \text{C-P}} = 21.6, 6.2$ Hz, *m*-Ar-CH), 118.9 (CH, C_4, C_7), 125.9 (C, dd, $J_{\text{C-P}, \text{C-F}} = 49.1, 3.4$ Hz, *ipso*-Ar-C), 128.0 (CH, C_5, C_6), 132.3 (C, t, $J_{\text{C-P}} = 3.2$ Hz, $\text{C}_{3a}, \text{C}_{7a}$), 134.6 (CH, dd, $J_{\text{C-P}, \text{C-F}} = 11.4, 8.8$ Hz, *o*-Ar-CH), 135.8 (CH, q, $J_{\text{C-P}} = 7.6$ Hz, *o*-Ar-CH), 164.6 (C, d, $J_{\text{C-F}} = 255.8$ Hz, *p*-Ar-C)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (377.2 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : -106.0

3.5.4 Sintesi del complesso [Pd(Indenile)(P(*p*-OMe-Ph)₃)₂]ClO₄ (3e)



Il complesso **2e** viene ottenuto secondo la procedura descritta nel paragrafo 4.4.5. e mantenuto in soluzione in 4 mL di CH₂Cl₂.

Alla soluzione vengono aggiunti in rapida sequenza 0.0541 g (0.3848 mmol) di NaClO₄·H₂O precedentemente sciolti in 3 mL di MeOH seguiti da una soluzione di 0.0679 g (0.1925 mmol) di P(*p*-OMe-Ph)₃ in 5 mL CH₂Cl₂. La soluzione rosso scura ottenuta (CH₂Cl₂:MeOH - 3:1), durante i 15 min in cui viene lasciata sotto agitazione intorbidisce progressivamente per la precipitazione di NaCl. Alla fine si tira a secco all'evaporatore rotante. Il solido ottenuto viene ripreso con 10 mL di CH₂Cl₂ e la soluzione filtrata su Millipore. Il volume del solvente viene ridotto sottovuoto e successivamente l'impiego di etere dietilico induce la precipitazione del complesso finale come solido arancione chiaro. L'isolamento del prodotto avviene per filtrazione su Gooch posto poi sottovuoto.

Si ottengono 0.194 g, corrispondenti ad una resa del 98%.

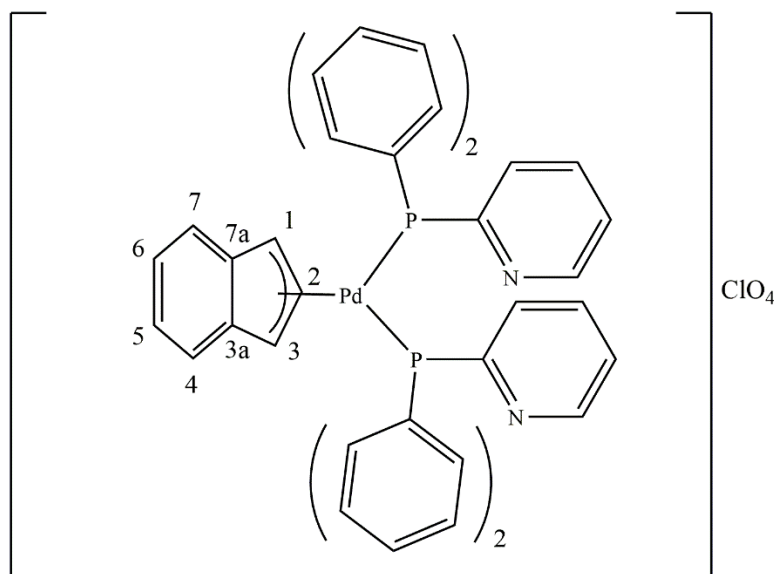
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ: 3.83 (s, 18H, *o*-CH₃-H), 5.39 (td, *J* = 4.4, 3.3 Hz, 2H, H₁, H₃), 6.43 (dd, *J* = 5.6, 3.1 Hz 2H, H₄, H₇), 6.80 (d, *J* = 8.1 Hz, 12H, Ar-H), 6.90-7.00 (m, 12H, Ar-H), 7.11 – 7.15 (m, 3H, H₂, H₅, H₆)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 23.1

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.0 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 55.7 (CH, OCH_3), 94.5 (CH, t, $J_{C-P} = 12.0$ Hz, C_1 , C_3), 113.3-114.3 (CH, C_2 , *o*, *m*-Ar-CH), 114.5 (CH, t, $J_{C-P} = 6.0$ Hz, *o*, *m*-Ar-CH), 118.9 (CH, C_4 , C_7), 121.6-122.4 (C, *ipso*-Ar-C), 127.4 (CH, C_5 , C_6), 132.0 (C, t, $J_{C-P} = 3.1$ Hz, C_{3a} , C_{7a}), 135.1 (CH, t, $J_{C-P} = 6.9$ Hz, *m*-Ar-CH), 161.8 (C, *p*-Ar-C)

3.5.5 Sintesi del complesso [Pd(Indenile)(P(diphenyl)(2-pyridyl))₂]₂ClO₄

(3e)



Il complesso **2f** viene ottenuto secondo la procedura descritta nel paragrafo 4.4.6. e mantenuto in soluzione in 5 mL di CH₂Cl₂.

Vengono poi aggiunti in rapida sequenza 0.0550 g (0.3914 mmol) di NaClO₄·H₂O precedentemente solubilizzati in 3 mL di MeOH seguiti da 0.0515 g (0.1957 mmol) di 2-(difenilfosfino)piridina disciolti in 4 mL CH₂Cl₂. La soluzione rosso scura risultante, viene lasciata sotto costante agitazione per 15 minuti, osservandone il progressivo intorbidimento, ed infine portata a secco all'evaporatore rotante. Il residuo ottenuto viene ripreso con 10 mL di CH₂Cl₂ e la soluzione concentrata viene filtrata su Millipore. Il volume di solvente viene ridotto e aliquote di etere dietilico vengono impiegate per indurre la precipitazione del complesso. Il prodotto finale (solido arancione chiaro) viene isolato per filtrazione su Gooch e infine essiccato sottovuoto.

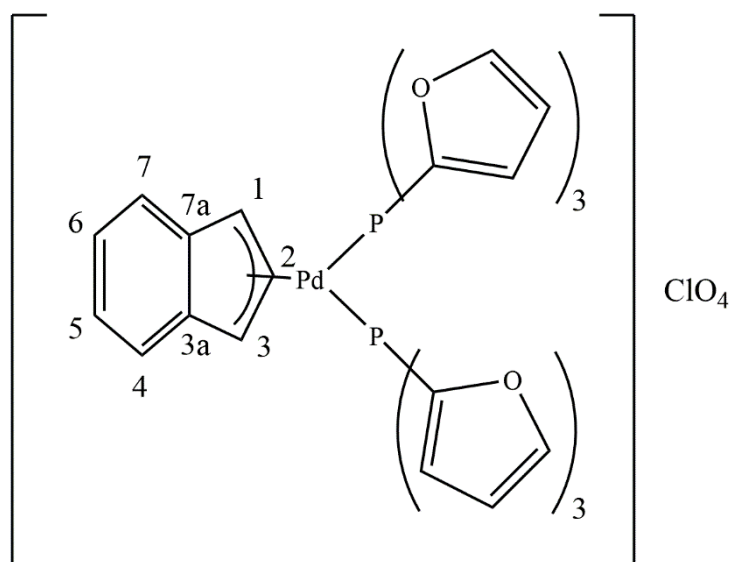
Si ottengono 0.1605 g, corrispondenti ad una resa del 97%.

La caratterizzazione non è stata possibile in quanto il prodotto non è stabile in CDCl₃

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ: 5.60 (q, *J* = 4.3, 3.9 Hz, 2H, H₁, H₃), 6.21 (dd, *J* = 5.4, 3.1 Hz, 2H, H₄, H₇), 6.87-6.98 (m, 3H, Ar-H), 7.03 (dd, *J* = 5.6, 3.1 Hz, 2H, H₅, H₆), 7.07-7.54 (m, 24H, Ar-H, Py-H, H₂), 8.25 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H, 6-Py-H)

³¹P{¹H} NMR (121.5 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ: 27.5

3.5.6 Sintesi del complesso [Pd(Indenile)(P(2-furyl))₂]₂ClO₄ (3g)



Il complesso **2g** viene ottenuto secondo la procedura descritta nel paragrafo 4.4.7. e mantenuto in soluzione in 4 mL di CH₂Cl₂.

In rapida sequenza vengono aggiunti 0.0551 g pari a 0.3922 mmol di NaClO₄·H₂O precedentemente disciolti in 3 mL di MeOH e altri due equivalenti di P(2-furyl)₃ rispetto al precursore dimero di partenza, (0.0455 g pari a 0.1961 mmol), solubilizzati in 5 mL CH₂Cl₂. I solventi che costituiscono la soluzione finale sono presenti in rapporto 3:1 - CH₂Cl₂:MeOH e questo favorisce la precipitazione di NaCl che si completa in 15 minuti. Trascorso questo periodo di tempo la miscela viene portata a secco all'evaporatore rotante, ed il residuo risultante viene ripreso con 10 mL di CH₂Cl₂ e successivamente filtrato su Millipore. Il volume finale del filtrato viene quindi ridotto e la precipitazione del prodotto finale viene indotta dall'aggiunta di etere dietilico. Il solido marrone chiaro viene isolato dalla miscela mediante filtrazione su Gooch ed essiccato sottovuoto.

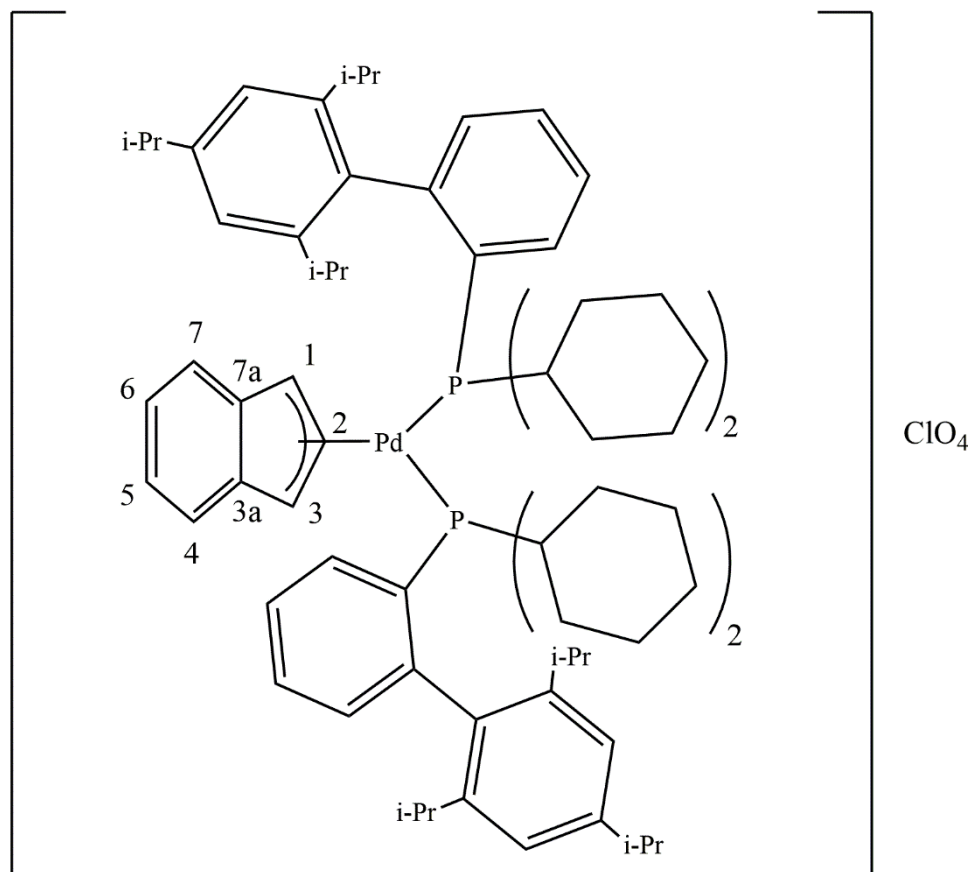
Si ottengono 0.1142 g, corrispondenti ad una resa del 74%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, T=298 K, ppm) δ: 6.47 (dd, *J* = 3.5, 1.7 Hz, 6H, Furyl-H), 6.50 – 6.58 (m, 8H, H₁, H₃, Furyl-H), 6.73 – 6.81 (m, 2H, H₄, H₇), 6.83 (t, *J* = 3.2 Hz, 1H, H₂), 7.16 (dd, *J* = 5.7, 3.1 Hz, 2H, H₅, H₆), 7.61-7.63 (m, 6H, Furyl-H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : - 27.1

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 93.9 (CH, t, $J_{\text{C-P}}=12.1$ Hz, C₁, C₃), 111.1 (CH, t, $J_{\text{C-P}}=6.3$ Hz, C₂), 112.1 (CH, t, $J_{\text{C-P}}=4.0$ Hz, Furyl-C), 120.1 (CH, C₄, C₇), 124.2 (CH, t, $J_{\text{C-P}}=9.7$ Hz, Furyl-C), 128.6 (CH, C₅, C₆), 131.1 (C, t, $J_{\text{C-P}}=3.7$ Hz, C_{3a}, C_{7a}), 140.9-142.6 (C, Furyl-C), 149.5 (CH, t, $J_{\text{C-P}}=3.2$ Hz, Furyl-C)

3.5.7 Sintesi del complesso [Pd(Indenile)(XPhos)]₂ClO₄ (3h)



Il complesso **2h** viene ottenuto secondo la procedura descritta nel paragrafo 4.4.8. e mantenuto in soluzione in 4 mL di CH₂Cl₂.

Alla soluzione vengono aggiunti in rapida sequenza 0.0327 g (0.2328 mmol) di NaClO₄·H₂O precedentemente disciolti in 3 mL di MeOH e 0.0555 g (0.1163 mmol) di XPhos sciolti in 5 mL di CH₂Cl₂. La miscela di reazione viene lasciata sotto agitazione per circa 15 minuti, durante i quali intorbidisce progressivamente per la precipitazione di NaCl, ed alla fine i solventi vengono allontanati a pressione ridotta. Il solido ottenuto viene ripreso con 10 mL di CH₂Cl₂ e la soluzione viene filtrata su Millipore. Il filtrato ottenuto viene quindi tirato a secco e trattato successivamente con circa 10 mL di etere dietilico. Il solido risultante viene recuperato per filtrazione su gooch e lavato con piccole porzioni di etere dietilico ed infine di *n*-pentano.

Si ottengono 0.0880 g, corrispondenti ad una resa del 59% di composto finale.

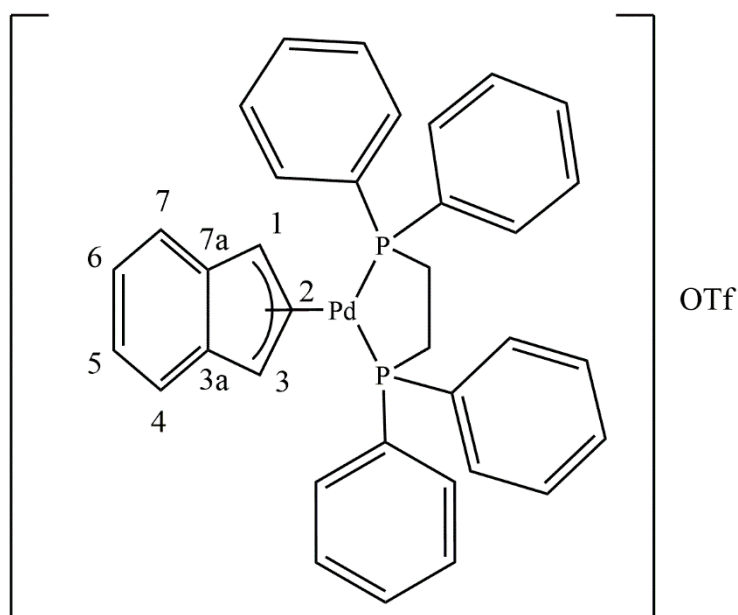
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 0.55 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.76 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.86 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.13-1.45 (m, 16H, Cy- CH_2), 1.28 (dd, $J = 6.9, 5.0$ Hz, 20H, $^i\text{Pr-CH}_3$, Cy- CH_2), 1.54 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.59-2.01 (m, 20H, Cy- CH_2 , Cy-CH), 2.08 (p, $J = 6.7$ Hz, 2H, $^i\text{Pr-CH}$), 2.11-2.25 (m, 4H, $^i\text{Pr-CH}$, Cy- CH_2), 2.38 (q, $J = 11.8$ Hz, 2H, $^i\text{Pr-CH}$), 2.52 (td, $J = 12.5, 9.7$ Hz, 2H, $^i\text{Pr-CH}$), 3.18 (p, $J = 6.9$ Hz, 2H, $^i\text{Pr-CH}$), 4.60 (ddd o pseudo d, $J = 9.8, 3.9, 1.7$ Hz, 1H, Ind-H), 6.23 (bt o *pseudot*, 1H, Ind-H), 6.63 (bt, 1H, H₂), 6.69 (ddd, $J = 7.8, 3.3, 1.2$ Hz, 2H, Ar-H), 6.83 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, Ind-H), 6.96 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, Ind-H), 7.08 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, Ind-H), 7.20 (*pseudo* d, $J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.28 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, Ind-H), 7.44 (tt, $J = 7.5, 1.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.49-7.56 (m, 4H, Ar-H), 7.70 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, Ar-H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 54.9

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.0 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 23.4-26.0 (CH, $^i\text{Pr-CH}_3$), 26.0-30.2 (CH_2 , Cy- CH_2), 32.0-37.7 (CH, $^i\text{Pr-CH}$), 71.1 (CH, d, $J_{\text{C-P}} = 3.3$ Hz, Ind-CH), 113.8 (CH, d, $J_{\text{C-P}} = 6.9$ Hz, Ind-CH), 116.9 (CH, d, $J_{\text{C-P}} = 21.4$ Hz, Ind-CH), 118.3 (C, d, $J_{\text{C-P}} = 4.4$ Hz, Ar-C), 119.4 (CH, Ind-CH), 121.0 (CH, Ind-CH), 125.8 (CH, Ar-CH), 126.4 (CH, Ar-CH), 127.6 (CH, Ind-CH), 128.9 (CH, d, $J_{\text{C-P}} = 5.5$ Hz, Ar-CH), 129.3 (CH, Ind-CH), 131.8-132.4 (CH, Ar-CH), 132.8 (C, Ar-C), 133.2 (C, Ar-C), 134.8 (C3a, d, $J_{\text{C-P}} = 2.2$ Hz, Ind-C), 138.8 (C7a, d, $J_{\text{C-P}} = 5.1$ Hz, Ind-C), 145.0-152.3 (C, Ar-C)

3.6 Sintesi dei complessi di palladio indenile cationici coordinanti leganti fosfinici bidentati chelanti

3.6.1 Sintesi del complesso [Pd(Indenile)(DPPE)]OTf, (OTf = OSO₂CF₃) (4)



In un pallone codato da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, posto a temperatura ambiente e in atmosfera inerte (N₂) vengono introdotti 0.0503 g (0.0978 mmol) di precursore [Pd(μ -Cl)(Indenile)]₂ disciolti in 15 mL di CH₂Cl₂. Successivamente vengono aggiunti 0.0528 mg (0.2054 mmol) di AgOTf solido lasciando agitare la miscela per 5 minuti durante i quali è possibile osservare la precipitazione di AgCl. Vengono quindi introdotti 0.0779 g (0.1956 mmol) di DPPE precedentemente solubilizzati in 3 mL di CH₂Cl₂ e la reazione viene lasciata procedere per circa un'ora, al termine della quale la miscela viene trattata con carbone attivo e filtrata su Celite. La soluzione risultante è quindi ridotta a piccolo volume all'evaporatore rotante e la precipitazione del prodotto finale si induce mediante aggiunta di etere etilico. Il solido arancione chiaro ottenuto viene filtrato su gooch ed essiccato sottovuoto.

Si ottengono 0.1200 g, corrispondenti ad una resa del 80%.

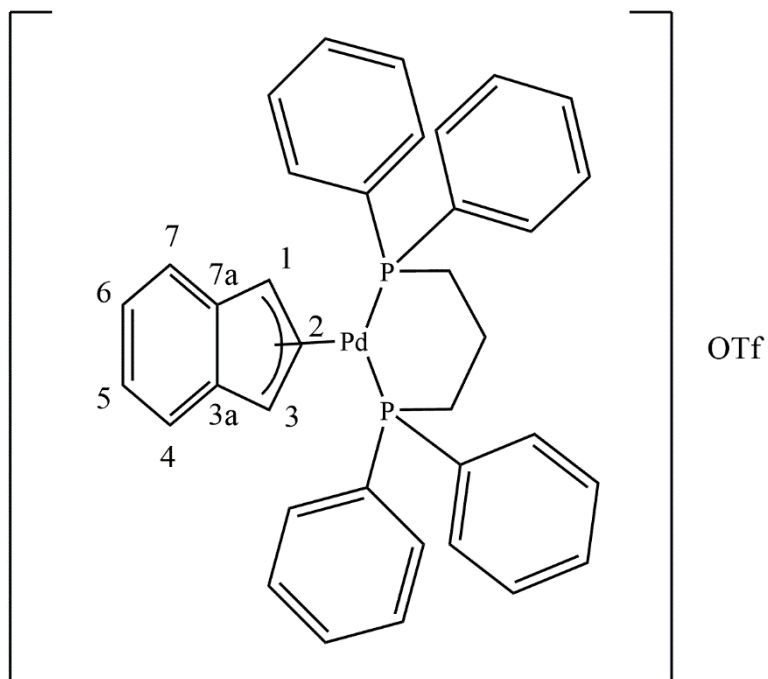
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 2.50 (d, $J = 19.1$ Hz, 4H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 6.33 (td, $J = 4.6, 3.1$ Hz, 2H, H_1, H_3), 6.60 (t, $J = 3.2$ Hz, 1H, H_2), 6.69 (dd, $J = 5.8, 3.1$ Hz, 2H, $\text{H}_4\text{-H}_7$), 7.66 – 6.93 (bm, 22H, $\text{H}_5, \text{H}_6, \text{Ar-H}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 61.0

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.0 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 28.0 (CH_2 , t, $J_{\text{C-P}} = 24.3$ Hz, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 88.4 (CH, t, $J_{\text{C-P}} = 11.9$ Hz, C_1, C_3), 109.5 (bt, $J_{\text{C-P}} = 9.9$ Hz, C_2), 118.9 (CH, C_4, C_7), 127.1 (CH, C_5, C_6), 128.9 (C, $\text{C}_{3a}, \text{C}_{7a}$), 129.7 (CH, C, bs, Ar-CH, Ar-C), 132.4 (CH, C, bs, Ar-CH, Ar-C)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (377.2 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : -78.1

3.6.2 Sintesi del complesso [Pd(Indenile)(DPPP)]OTf, (OTf = OSO₂CF₃) (5)



In un pallone codato da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, posto a temperatura ambiente e in atmosfera controllata (N₂) vengono introdotti 0.0301 g (0.0586 mmol) di precursore [Pd(μ -Cl)(Indenile)]₂ disciolti in 10 mL di CH₂Cl₂. Alla miscela in agitazione vengono quindi aggiunti 0.0316 mg (0.1230 mmol) di AgOTf solido lasciando reagire per 5 minuti durante i quali precipita AgCl. Una quantità stechiometrica, 0.0483 g (0.11771 mmol), di DPPP sciolta in 3 mL di CH₂Cl₂ viene quindi aggiunta e la miscela risultante lasciata sotto vigorosa agitazione per un'ora alla fine della quale viene trattata con carbone attivo, filtrata su Celite e ridotta a piccolo volume a pressione ridotta. La precipitazione del prodotto finale si ottiene mediante aggiunta di etere etilico. Il solido arancione chiaro ottenuto viene filtrato su gooch ed essiccato sottovuoto.

Si ottengono 0.0777 g, corrispondenti ad una resa del 85%.

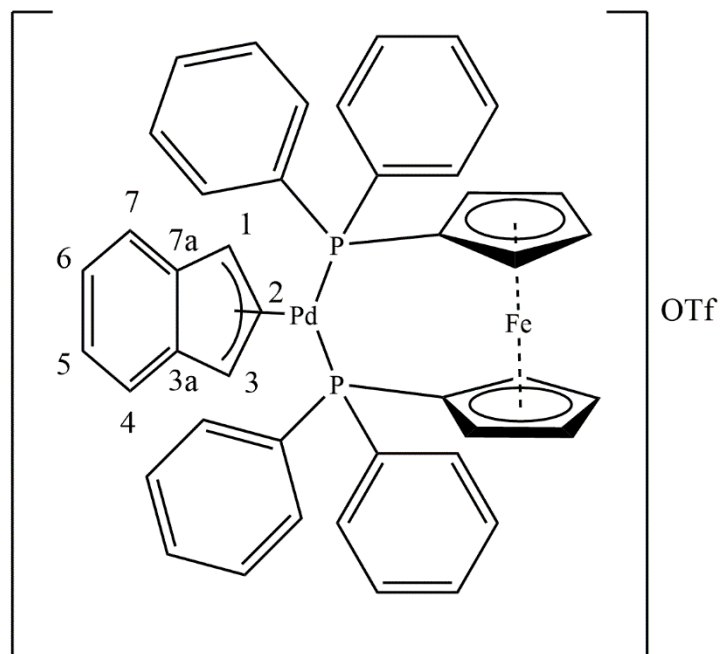
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 1.50, 2.21, 2.52, 2.88 (bs, 6H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 5.29 (q, $J = 4.8, 4.3$ Hz, 2H, H_1, H_3), 6.81 (t, $J = 3.1$ Hz, 1H, H_2), 6.83 (dd, $J = 5.7, 3.1$ Hz, 2H, H_4, H_7), 6.94 (bs, 4H, Ar-H), 7.16 (dd, $J = 5.7, 3.1$ Hz, 2H, H_5, H_6), 7.33-7.60 (bm, 16H, Ar-H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 8.2

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.0 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm, *selected peaks*) δ : 24.6 (CH_2 , t, $J_{\text{C-P}} = 17.5$ Hz, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 92.5 (CH, t, $J_{\text{C-P}} = 12.0$ Hz, C_1, C_3), 111.6 (CH, t, $J_{\text{C-P}} = 5.8$ Hz, C_2), 118.5 (CH, C_4, C_7), 126.5 (CH, C_5, C_6), 129.2 (CH, br, Ar-CH), 129.8 (C, t, $J_{\text{C-P}} = 5.8$ Hz, $\text{C}_{3a}, \text{C}_{7a}$), 131.5 (C, CH, bs, Ar-C, Ar-CH), 133.1 (C, CH, bs, Ar-C)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (377.2 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : -78.0

3.6.3 Sintesi del complesso [Pd(Indenile)(DPPF)]OTf, (OTf = OSO₂CF₃) (6)



In un pallone codato da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, posto a temperatura ambiente e in atmosfera inerte (N₂) vengono introdotti 0.0301 g (0.0586 mmol) di precursore [Pd(μ -Cl)(Indenile)]₂ disciolti in 9 mL di CH₂Cl₂. 0.0316 mg (0.1229 mmol) di AgOTf vengono quindi aggiunti solidi lasciandoli reagire per circa 5 minuti durante i quali si osserva la progressiva precipitazione di AgCl. Nella miscela risultante sono quindi introdotti 0.0649 g (0.1171 mmol) di DPPF precedentemente solubilizzati in 2 mL di CH₂Cl₂, notandone un quasi istantaneo viraggio al rosso. La miscela di reazione viene comunque lasciata sotto vigorosa agitazione per circa due ore al termine delle quali viene trattata con carbone attivo e filtrata su Celite. La soluzione risultante è quindi ridotta a piccolo volume all'evaporatore rotante e la precipitazione del prodotto finale è provocata dall'aggiunta di etere etilico. Il solido rosso ottenuto viene isolato mediante filtrazione su gooch e posto in essiccatore.

Si ottengono 0.0980 g, corrispondenti ad una resa del 90%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 4.03 (s, 2H, Fc-H), 4.22 (s, 2H, Fc-H), 4.43 (d, $J = 15.8$ Hz, 4H, Fc-H), 5.45 (q, $J = 3.9$ Hz, 2H, H₁, H₃), 6.19 (dd, $J = 5.3, 3.2$ Hz, 2H, H₄, H₇), 6.95 (t, $J = 3.1$ Hz, 1H, H₂), 7.03 (dd, $J = 5.6, 3.1$ Hz, 2H, H₅, H₆), 7.15-7.26 (m, 4H, Ar-H), 7.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H, *p*-Ar-H), 7.58 – 7.68 (m, 12H, Ar-H)

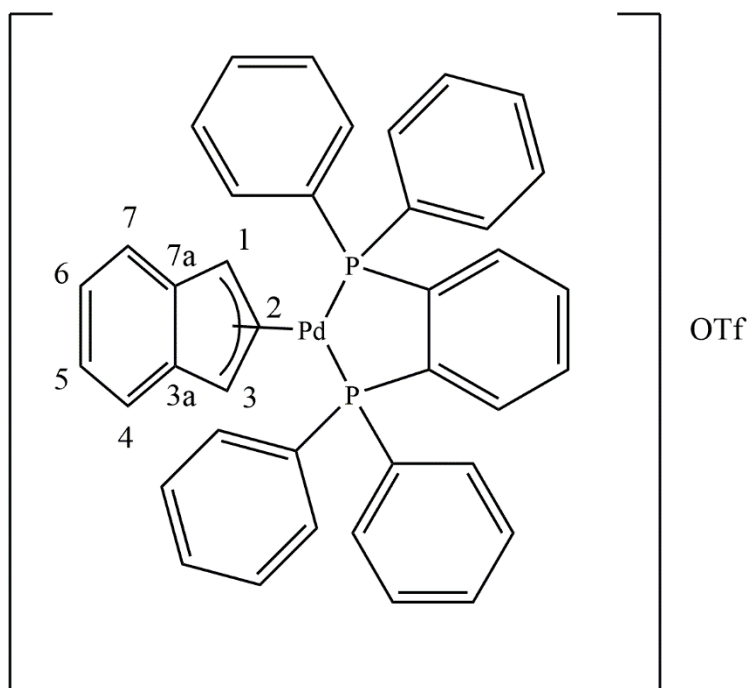
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 30.1

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.0 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 72.5 (C, dd, $J_{C-P} = 31.4, 30.2$ Hz, Fc-C), 74.2 (CH, t, $J_{C-P} = 3.9$ Hz, Fc-CH), 74.4 (CH, t, $J_{C-P} = 3.7$ Hz, Fc-CH), 76.1 (CH, dt, $J_{C-P} = 12.0, 5.8$ Hz, Fc-CH), 94.2 (CH, t, $J_{C-P} = 11.8$ Hz, C₁, C₃), 112.5 (CH, t, $J_{C-P} = 5.4$ Hz, C₂), 118.5 (CH, C₄, C₇), 127.9 (CH, C₅, C₆), 129.2 (CH, t, $J_{C-P} = 5.5$ Hz, Ar-CH), 129.7 (CH, t, $J_{C-P} = 5.5$ Hz, Ar-CH), 130.5 (C, t, $J_{C-P} = 3.1$ Hz, C_{3a}, C_{7a}), 131.6 (C, Ar-C), 132.4-133.5 (CH, Ar-CH), 134.1 (CH, $J_{C-P} = 6.6$ Hz, Ar-CH)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (377.2 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : -77.9

3.6.4 Sintesi del complesso [Pd(Indenile)(DPPB)]OTf,

(OTf = OSO₂CF₃) (7)



In un pallone codato da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, posto a temperatura ambiente e in atmosfera inerte (N₂) vengono introdotti 0.0319 g (0.0621 mmol) di precursore [Pd(μ -Cl)(Indenile)]₂ disciolti in 10 mL di CH₂Cl₂. 0.0335 mg (0.1304 mmol) di AgOTf vengono aggiunti solidi lasciando agitare la miscela per 5 minuti durante i quali si nota una vistosa precipitazione di AgCl. Vengono quindi introdotti 0.0554 g (0.1241 mmol) di DPPB precedentemente solubilizzati in 5 mL di CH₂Cl₂. La miscela di reazione viene lasciata sotto vigorosa agitazione per circa 90 minuti al termine dei quali viene trattata con carbone attivo e filtrata su Celite. La soluzione risultante è quindi ridotta a piccolo volume all'evaporatore rotante e la precipitazione del prodotto finale viene indotta mediante aggiunta di etere etilico. Il solido arancione ottenuto viene isolato mediante filtrazione su gooch e posto ad essiccare.

Si ottengono 0.0759 g, corrispondenti ad una resa del 75%.

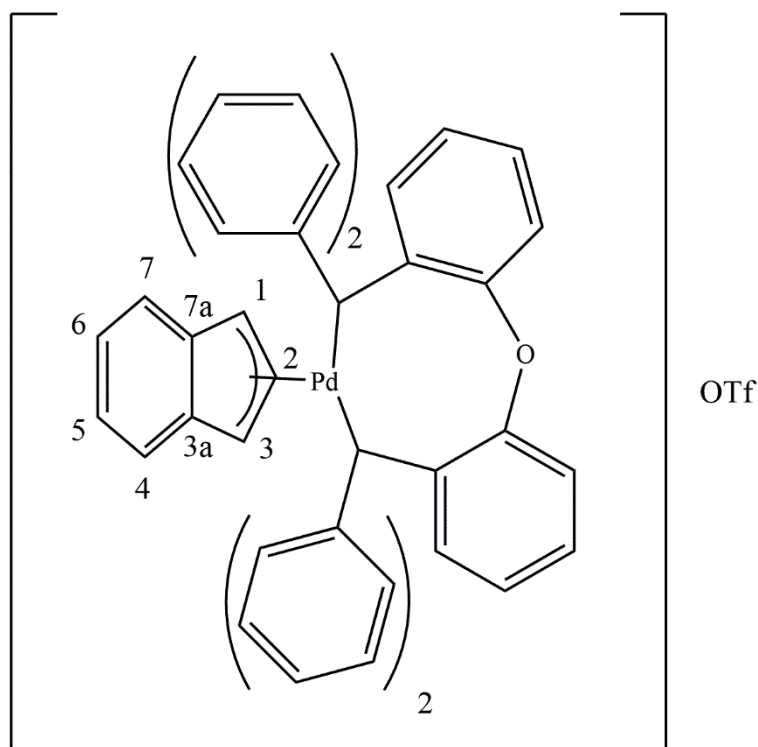
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 6.30 (q, $J = 4.3$ Hz, 2H, H₁, H₃), 6.51 (dd, $J = 5.8, 3.1$ Hz, 2H, H₄, H₇), 6.66 (t, $J = 3.2$ Hz, 1H, H₂), 6.93 (dd, $J = 5.8, 3.1$ Hz, 2H, H₅, H₆), 7.37 – 7.69 (bm, 24H, Ar-H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 57.7

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.0 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 89.6 (CH, t, $J_{\text{C-P}} = 11.9$ Hz, C₁, C₃), 110.0 (bt, $J_{\text{C-P}} = 5.7$ Hz, C₂), 118.6 (CH, C₄, C₇), 127.3 (CH, C₅, C₆), 128.6 (C, t, $J_{\text{C-P}} = 3.1$ Hz, C_{3a}, C_{7a}), 129.8 (CH, bs, Ar-CH), 132.5 (CH, bs, Ar-CH), 133.4 (C, t, $J_{\text{C-P}} = 9.0$ Hz, Ar-C), 133.7 (CH, t, $J_{\text{C-P}} = 2.2$ Hz, Ar-CH), 140.2 (C, t, $J_{\text{C-P}} = 46.3$ Hz, *ipso*-Ar-C)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (377.2 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : -78.0

**3.6.5 Sintesi del complesso [Pd(Indenile)(DPEPhos)]OTf,
(OTf = OSO₂CF₃) (8)**



In un pallone codato da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, posto a temperatura ambiente e in atmosfera inerte (N₂) vengono introdotti 0.0296 g (0.0576 mmol) di precursore [Pd(μ -Cl)(Indenile)]₂ disciolti in 9 mL di CH₂Cl₂. 0.0311 mg (0.1210 mmol) di AgOTf vengono successivamente aggiunti solidi lasciando sotto agitazione la miscela per 5 minuti durante i quali precipita AgCl. Vengono quindi introdotti 0.0620 g (0.1152 mmol) di DPEphos precedentemente solubilizzati in 2 mL di CH₂Cl₂, osservando all'aggiunta un leggero viraggio del colore verso il rosso. La miscela di reazione viene lasciata sotto vigorosa agitazione per circa 90 minuti ed infine filtrata su Celite per allontanare l'AgCl. Il volume della soluzione risultante viene quindi diminuito all'evaporatore rotante e la precipitazione del prodotto finale si induce mediante aggiunta di etere etilico. Il solido arancione ottenuto viene isolato mediante filtrazione su gooch e posto in essiccatore.

Si ottengono 0.0902 g, corrispondenti ad una resa del 87%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 5.57-5.61 (m, 2H, H₁, H₃), 5.76 (*pseudot*, 2H, H₄, H₇), 6.64 (q, $J = 6.8$ Hz, 4H, Ar-H), 6.86-7.02 (m, 9H, H₂, H₅, H₆, Ar-H), 7.27 – 7.64 (m, 18H, Ar-H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : 15.8

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.0 MHz, CDCl_3 , T=298 K, *selected picks*, ppm) δ : 95.0 (CH, C₁, C₃), 112.6 (CH, t, $J_{C-P} = 5.6$ Hz, C₂), 118.5 (CH, C₄, C₇), 121.3 (CH, Ar-CH), 125.3 (CH, Ar-CH), 128.01 (CH, C₅, C₆), 129.0-129.4 (CH, m, Ar-CH), 131.5-133.8 (C, CH, Ar-C, Ar-CH), 158.5-158.6 (C, Ar-C)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (377.2 MHz, CDCl_3 , T=298 K, ppm) δ : -77.9

3.7 Studio cinetico

3.7.1 Prove preliminari di reattività all’NMR

Tutte le reazioni sono state studiate inizialmente mediante spettroscopia ^1H NMR e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR impiegando una soluzione del complesso studiato con concentrazione iniziale $[\text{complesso}]_0 \approx 0.008\text{-}0.010 \text{ mol/dm}^3$) in 0.65 mL di CDCl_3 e contenente un eccesso di dimetilfumarato ($[\text{dmfu}] \approx 0.0120\text{-}0.0150 \text{ mol/dm}^3$), impiegato come olefina stabilizzante per il complesso finale di Pd^0 che si forma dopo l’attacco nucleofilo al frammento indenilico. La piperidina è stata aggiunta in eccesso, ($[\text{piperidina}] \approx 0.040\text{-}0.050 \text{ mol/dm}^3$) e la reazione è stata seguita fino a completamento monitorando gli spettri protonici e al fosforo denotando la scomparsa del complesso iniziale in concomitanza con la comparsa dei segnali relativi al prodotto organico finale.

Nel caso del complesso **3a** sono state studiate anche le reazioni di attacco nucleofilo impiegando la morfolina e la dietilammina.

3.7.2 Studi cinetici spettrofotometrici UV-Vis

Le studio cinetico delle reazioni di amminazione dei complessi **3a**, **3b**, **3c**, **3e**, **3f**, **3g**, **3h**, **5**, **8** sono state studiate avvalendosi della spettrofotometria UV-Vis.

Una serie di studi preliminari sono stati eseguiti al fine di trovare la miglior lunghezza d’onda operativa, corrispondente alla massima variazione di assorbanza registrata durante la reazione.

Tali prove sono condotte impiegando una soluzione del complesso in esame ($[\text{complesso}]_0 = 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ in 3 mL di cloroformio in presenza di dimetilfumarato ($[\text{dmfu}] = 3,0 \cdot 10^{-4} - 15 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) termostata a $T = 25^\circ\text{C}$. Successivamente, un adeguato eccesso di piperidina ($[\text{piperidina}] \geq 10[\text{complesso}]_0$) è stato aggiunto alla miscela di reazione e lo spettro corrispondente alla reazione è stato registrato a lunghezze d’onda comprese nell’intervallo 336-600 nm. Tutti i complessi studiati presentano un picco di assorbimento massimo tra i 378 e 398 nm, ascrivibile al frammento indenilico.

Una volta identificata quindi la miglior lunghezza d'onda operativa, si è proceduto a studiare la cinetica dell'attacco nucleofilo operando in condizioni di pseudo-primo ordine e registrando uno spettro UV-Vis alla lunghezza d'onda operativa corrispondente al complesso in esame. E' stata impiegata una soluzione a concentrazione nota del complesso, ($[\text{complesso}]_0 = 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$), in 3 mL di cloroformio commerciale, in presenza di dimetilfumarato ($[\text{dmfu}] = 3,0 \cdot 10^{-4} - 15 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$). A tale soluzione sono state aggiunte diverse aliquote a concentrazione variabile tra $5,0 \cdot 10^{-4}$ e $1,5 \cdot 10^{-3}$ di una soluzione madre di piperidina in cloroformio ($0,06-0,14 \text{ mol/dm}^3$).

3.7.3 Studi cinetici spettrofotometrici NMR

Le reazioni con i complessi **4**, **5**, **7** si sono rivelate troppo lente senza rivelare una variazione di assorbanza sufficiente da essere studiati avvalendosi della spettroscopia UV-Vis.

E' stato necessario quindi studiarne le cinetiche mediante spettroscopia ^1H NMR, ricavando la costante cinetica monitorando la variazione dell'integrazione di un opportuno picco ascrivibile al complesso iniziale e registrando lo spettro in cloroformio deuterato a $T = 25^\circ\text{C}$ in soluzione composta nei rapporti $[\text{complesso}]_0: [\text{dmfu}]: [\text{piperidina}]_0 = 0,01 : 0,015 : 0,04 \text{ mol/dm}^3$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Beyramabadi, S. A., Eshtiagh-Hosseini, H., Housaindokht, M. R. & Morsali, A. 27, 72–79 (2008).
- [2] Smidt, J. et al. *Angew. Chemie* 176–182 (1959).
- [3] Colacot, T. J. *Platin. Met. Rev.* 53, 183–188 (2009).
- [4] Sperger, T., Stirner, C. K. & Schoenebeck, F. *Synth.* 49, 115–120 (2017).
- [5] Tolman, C. A. *Chem. Rev.* 77 (3): 313–348 (1977).
- [6] Crabtree, *The Organometallic chemistry of the transition metals*, Wiley, 2014, p. 111
- [7] Tolman, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 92:10, 2956-2965, (1970)
- [8] Van Leeuwen, P. W. N. M., Kamer, P. C. J. & Reek, J. N. H. *Pure Appl. Chem.* 71, 1443–1452 (1999).
- [9] Hart-davis, B. A. J. & Mawby, R. J. *Inorg. Phys. Theor.* (1978).
- [10] Hart-Davis, A. J., White, C. & Mawby, R. J., *Inorganica Chim. Acta* 4, 441–446 (1970).
- [11] Jones, D. J. & Mawby, R. J. *Inorganica Chim. Acta* 6, 157–160 (1972).
- [12] N.N. Turaki, J.M. Huggins, L. Lebioda, *Inorg. Chem.* 27 424, (1988).
- [13] Pevear, K. A. et al. *Organometallics* 14, 512–523 (1995).
- [14] Carl, R. T., Hughes, R. P., Rheingold, A. L., Marder, T. B. & Taylor, N. J. *Organometallics* 7, 1613–1624 (1988).
- [15] S. A. Webott, A. K. Kakkar, G. Stringer, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Org. Chem.*, 394, 777-794, (1990).
- [16] Germany, W. *Synthesis, Molecular Structure, Solution Dynamics*, and. 839–845 (1986).
- [17] Zargarian, D., *Chem. Rev.* 233–234, 157–176 (2002).

- [18] Tanase, T., Nomura, T., Fukushima, T., Yamamoto, Y., Kobayashi, K., *Inorg. Chem.* 32 4578, (1993).
- [19] Sui-Seng, C., Enright, G. D. & Zargarian, D. *Organometallics* 23, 1236–1246 (2004).
- [20] Lin, S.; Boudjouk, P. J. *Chin. Chem. Soc.* 36, 35, (1993).
- [21] Melvin, P. R. et al. *ACS Catal.* 5, 3680–3688 (2015).
- [22] Sui-Seng, C., Groux, L. F. & Zargarian, D. *Organometallics* 25, 571–579 (2006).
- [23] Sui-Seng, C., Enright, G. D. & Zargarian, D. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 6508–6519 (2006).
- [24] Canovese, L., Visentin, F., Levi, C. & Dolmella, A. *Dalt. Trans.* 40, 966–981 (2011).
- [25] Tsuji, J., *Acc. Chem. Res.*, 2, 144, (1969).
- [26] Ji, L.-N., Rerek, M., Basolo, F., *Organometallics*, 3, 740, (1984).
- [27] Kakkar, A.K., Taylor, N.J., Marder, N.J., Shen, J.K., Hallinan, N., Basolo, F., *Inorg. Chim. Acta* 219, 198-200, (1992).
- [28] Visentin, F., Togni, A., *Organometallics*, 26, 3746-3754, (2007).
- [29] Canovese, L., Visentin, F., Santo, C., Chessa, G., Bertolasi, V., *Organometallics*, 29,3027-3038, (2010).